

# Die spektrale photographische Sensibilisierung als Elektronenübertragungsreaktion

Habilitationsschrift  
zur Erlangung der Venia legendi  
an der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Friedrich-Alexander-Universität  
Erlangen-Nürnberg

vorgelegt von  
**Dr. Hans Meier**

1967

1967 № 52





Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41549016\\_0059](https://archive.org/details/IA41549016_0059)



Die spektrale photographische Sensibilisierung  
als Elektronenübertragungsreaktion.

Habilitationsschrift  
zur Erlangung der Venia legendi  
an der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Friedrich-Alexander-Universität  
Erlangen-Nürnberg

vorgelegt von  
Dr. Hans Meier



Dekan: Univ.-Prof. Dr. K. Brodersen

1. Berichterstatter: Univ.-Prof. Dr. W. Jaenicke
2. Berichterstatter: Univ.-Prof. Dr. E. Mollwo

Tag des Colloquiums: 1.2.1967

Tag der Probevorlesung: 8.2.1967

## Die spektrale photographische Sensibilisierung als Elektronenübertragungsreaktion.

Die Arbeit stellt die experimentellen Ergebnisse der spektralen Sensibilisierung des photographischen Prozesses und der photoelektrischen Effekte zusammenfassend dar und behandelt kritisch die verschiedenen Theorien ( Energie- und Elektronenübertragungshypothese ) des Sensibilisierungsmechanismus . Außerdem wird über die Möglichkeit einer Weiterentwicklung der bisherigen Elektronenübertragungshypothese diskutiert , die sich aus Messungen des an Modellanordnungen sensibilisierter Systeme beobachteten photovoltaischen Effekts ergibt.



## Inhaltsverzeichnis

|                                                                                                   | Seite |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Einleitung                                                                                        | 5     |
| I. Grundlagen der photographischen Sensibilisierung.                                              | 6     |
| 1. Sensibilisierungsfarbstoffe.                                                                   |       |
| A. Struktur.                                                                                      |       |
| B. Konstitutionelle Bedingungen für die Sensibilisierungswirkung.                                 | 7     |
| 2. Gesetzmäßigkeiten der Sensibilisierungsreaktion.                                               | 8     |
| A. Quantenausbeute.                                                                               |       |
| B. Mehrmalige Reaktionsfähigkeit der Farbstoffmoleküle.                                           |       |
| C. Temperaturabhängigkeit.                                                                        | 9     |
| D. Schichtdickenabhängigkeit.                                                                     |       |
| E. Anordnung der Farbstoffmoleküle.                                                               | 10    |
| F. Adsorption von Sensibilisatorfarbstoffen bei Gegenwart von Gelatine.                           | 12    |
| G. Absorptionsverschiebungen.                                                                     | 13    |
| H. Fluoreszenz der adsorbierten Sensibilisatoren.                                                 |       |
| I. Beteiligung der Triplettzustände.                                                              | 14    |
| K. Einfluß der chemischen Sensibilisierung.                                                       |       |
| 3. Spezielle Sensibilisierungsreaktionen.                                                         | 15    |
| A. Desensibilisierung.                                                                            |       |
| B. Supersensibilisierung.                                                                         | 19    |
| 4. Zusammenhang zwischen spektraler Sensibilisierung bei Photographie und bei Photoleitfähigkeit. | 21    |
| A. Photoleitfähigkeit spektral sensibilisierter Silberhalogenide.                                 |       |
| a. Spektralabhängigkeit.                                                                          |       |
| b. Einfluß desensibilisierender Farbstoffe.                                                       | 22    |
| c. Supersensibilisierung.                                                                         | 24    |
| d. Sonstige Übereinstimmungen mit photographischen Effekten.                                      |       |
| B. Spektrale Sensibilisierung der Photoleitfähigkeit anorganischer Photohalbleiter.               | 26    |
| a. Sensibilisierbare Photohalbleiter.                                                             |       |
| b. Art der sensibilisierenden Farbstoffe.                                                         | 29    |
| c. Gesetzmäßigkeiten.                                                                             | 31    |
| α. Sensibilisierungsausbeute.                                                                     | 32    |

|                                                                                                  | Seite |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| $\beta$ . Mehrmalige Sensibilisierungsfähigkeit.                                                 | 33    |
| $\gamma$ . Temperatureffekt.                                                                     | 34    |
| $\delta$ . Farbstoffadsorption.                                                                  |       |
| $\epsilon$ . Desensibilisierung.                                                                 | 35    |
| $\zeta$ . Gaseinfluß.                                                                            |       |
| $\eta$ . Supersensibilisierung.                                                                  |       |
| $\vartheta$ . Fluoreszenzlöschung.                                                               | 36    |
| $\iota$ . Photoinduzierte EPR-Signale.                                                           | 37    |
| C. Spektrale Sensibilisierung der Photoleitfähigkeit organischer Halbleiter.                     |       |
| II. Zur Frage von Energie- und Elektronenübertragung bei der spektralen Sensibilisierung.        | 40    |
| 1. Resonanztheorie.                                                                              | 41    |
| A. Argumente für den Resonanzmechanismus.                                                        | 42    |
| a. Fehlstellen.                                                                                  |       |
| b. Strahlungsloser Übergang.                                                                     | 43    |
| c. Lage der Energieniveaus.                                                                      | 44    |
| B. Argumente gegen den Resonanzmechanismus.                                                      |       |
| a. Einfluß der Fehlstellen.                                                                      |       |
| b. Das Problem des strahlungslosen Energieübergangs                                              | 46    |
| c. Zur Lage der Energieniveaus.                                                                  | 48    |
| 2. Elektronische Theorie der Sensibilisierung.                                                   | 49    |
| 3. Anmerkung zur Frage: Resonanz- oder Elektronenübertragungsreaktion.                           | 51    |
| III. Zur Elektronenübertragungstheorie der spektralen Sensibilisierung.                          | 52    |
| 1. Elektronenübertragungswahrscheinlichkeit zwischen Farbstoff und Halbleiter.                   |       |
| 2. Zur Photoleitfähigkeit der Farbstoffe.                                                        | 55    |
| A. Bedeutung der Leitfähigkeitsuntersuchungen an Farbstoffen für die spektrale Sensibilisierung. |       |
| B. Zur Messung der Farbstoff-Photoleitfähigkeit.                                                 | 58    |
| a. Meßverfahren.                                                                                 |       |
| b. Präparation.                                                                                  | 59    |
| C. Zusammenfassung einiger Gesetzmäßigkeiten der Dunkel- und Photoleitfähigkeit der Farbstoffe.  | 61    |
| a. Dunkelleitfähigkeit.                                                                          |       |
| b. Spektrale Abhängigkeit der Photoleitfähigkeit.                                                | 65    |

|                                                                                                               | Seite |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| c. Spannungsabhängigkeit.                                                                                     |       |
| d. Intensitätsabhängigkeit.                                                                                   | 69    |
| e. Quantenausbeute.                                                                                           | 70    |
| f. Trägheit des An- und Abklingvorgangs.                                                                      | 73    |
| g. Temperatureffekte.                                                                                         | 75    |
| h. n- und p-Leitung der Farbstoffe.                                                                           | 77    |
| i. Lebensdauer und Beweglichkeit.                                                                             | 83    |
| D. Zum Mechanismus der Leitfähigkeit der Farbstoffe.                                                          | 84    |
| a. Tunneleffekt-Mechanismus.                                                                                  | 85    |
| b. Bändermodell-Hypothese.                                                                                    |       |
| c. Excitonen-Hypothese.                                                                                       | 88    |
| 3. Zusammenhänge zwischen der Leitfähigkeit der Sensibilisatorfarbstoffe und der spektralen Sensibilisierung. |       |
| A. Farbstoff-Dunkelleitfähigkeit und Sensibilisierung.                                                        | 91    |
| B. Schichtdickenabhängigkeit.                                                                                 |       |
| C. Temperaturabhängigkeit.                                                                                    | 92    |
| D. Spektralabhängigkeit.                                                                                      |       |
| E. Supersensibilisierung.                                                                                     | 93    |
| a. Zum Zusammenhang zwischen Supersensibilisierung und Farbstoff-Photoleitung.                                |       |
| b. Gesetzmäßigkeiten des Dotierungseffekts.                                                                   | 94    |
| c. Deutung des Dotierungseffekts.                                                                             | 101   |
| F. Zusammenhang zwischen Photoleitung und Desensibilisierung.                                                 | 104   |
| 4. Zum Energieproblem bei der spektralen Sensibilisierung                                                     | 109   |
| A. Definitionen.                                                                                              |       |
| B. Bisherige Ergebnisse.                                                                                      | 114   |
| IV. Zum pn-Mechanismus der spektralen Sensibilisierung.                                                       | 117   |
| 1. Untersuchungen an Modellanordnungen sensibilisierter Systeme.                                              | 118   |
| A. Meßanordnung.                                                                                              |       |
| B. Meßergebnisse.                                                                                             | 121   |
| a. Größenordnung des photovoltaischen Effekts.                                                                |       |
| b. Richtungsabhängigkeit.                                                                                     | 122   |
| c. Intensitätsabhängigkeit.                                                                                   | 123   |
| d. Trägheit.                                                                                                  |       |
| e. Spektrale Empfindlichkeit.                                                                                 | 126   |
| f. Strom-Spannungs-Kennlinien.                                                                                |       |

|                                                                                                                                                 | Seite |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| C. Deutung der Meßergebnisse.                                                                                                                   | 128   |
| a. Allgemeines.                                                                                                                                 |       |
| b. pn-Theorie des photovoltaischen Effekts der Modellsysteme.                                                                                   | 130   |
| D. Zusammenfassende Hinweise auf einen pn-Übergang in den Modellsystemen.                                                                       | 138   |
| a. Richtungsabhängigkeit.                                                                                                                       |       |
| b. Intensitätsabhängigkeit.                                                                                                                     | 141   |
| c. Spektralabhängigkeit.                                                                                                                        |       |
| d. Strom-Spannungs-Kennlinien.                                                                                                                  |       |
| e. Dotierungseinfluß.                                                                                                                           | 142   |
| 2. Übertragung der an den Modellanordnungen sensibilisierter Systeme erhaltenen Ergebnisse auf den Mechanismus der spektralen Sensibilisierung. | 144   |
| A. pn-Theorie der spektralen Sensibilisierung.                                                                                                  |       |
| B. Experimentelle Hinweise auf die Gültigkeit der pn-Theorie der spektralen Sensibilisierung.                                                   | 146   |
| a. Spektralabhängigkeit.                                                                                                                        |       |
| b. Richtungsabhängigkeit.                                                                                                                       | 147   |
| c. Desensibilisierung.                                                                                                                          | 150   |
| d. Mehrmalige Reaktionsfähigkeit des Farbstoffs.                                                                                                | 151   |
| e. Supersensibilisierung.                                                                                                                       | 152   |
| f. Sonstige Effekte.                                                                                                                            | 153   |
| C. Zum Problem der Sensibilisierung mit monomolekularen Farbstoffschichten.                                                                     | 154   |
| a. Photoleitfähigkeit monomolekularer Farbstoffschichten.                                                                                       | 155   |
| b. Zum Aufbau einer Raumladung zwischen Farbstoff und Halbleiter.                                                                               |       |
| c. Experimentelle Hinweise.                                                                                                                     | 161   |
| Zusammenfassung                                                                                                                                 | 166   |
| Literatur                                                                                                                                       | 168   |

## Einleitung

Photographische Silberhalogenidemulsionen sind nur gegen Licht des ultravioletten und kurzwelligen sichtbaren Spektralbereichs empfindlich, da die in den Schichten suspendierten Silberhalogenidkörner - abgesehen von einem schwachen langwelligen Absorptionsausläufer (1, 2) - eine starke Lichtabsorption ausschließlich im ultravioletten Spektralbereich zeigen. Erst durch Zugabe spezieller organischer Farbstoffe kann die Lichtempfindlichkeit aus dem Gebiet der Silberhalogenid-Eigenabsorption in den sichtbaren und ultraroten Spektralbereich der Farbstoffabsorption verschoben werden.

Der eigentliche photographische Elementarprozess wird durch die spektrale Sensibilisierungsreaktion nicht geändert. Er besteht auch hier im Prinzip in einer Reduktion der positiven Silberionen zu Atomen und deren Aggregation zum latenten Bild, das ein Silberbromidkorn entwickelbar macht (3, 4).

Für die Aufklärung der von H.W. VOGEL (5) im Jahre 1873 entdeckten spektralen Sensibilisierung des photographischen Prozesses ist vor allem folgende Frage zu diskutieren: Wie ist es möglich, daß durch Lichtabsorption im organischen Farbstoff das an diesen angrenzende und - abgesehen von der erwähnten Ausläuferabsorption - selbst nicht absorbierende Silberhalogenid photochemisch zersetzt wird, während der Farbstoff unverändert bleibt.

Die Beantwortung dieser Frage hat nicht nur für den speziellen Fall des photographischen Prozesses Bedeutung, sondern beansprucht allgemeines Interesse, da spektrale Sensibilisierungseffekte häufig anzutreffen sind. Es sei nur an den Sehvorgang im Auge erinnert, an den biologisch wichtigen photodynamischen Effekt, an die Assimilation der Pflanze, an elektrophotographische Reproduktionsverfahren oder an durch Farbstoffe eingeleitete Photopolymerisationen. Überall steht zu Beginn dieser Vorgänge ein Farbstoff, der Licht aufnimmt und damit sekundäre Reaktionen einleitet.

# I. Grundlagen der photographischen Sensibilisierung.

## 1. Sensibilisierungsfarbstoffe.

### A. Struktur.

Als technisch wichtige Sensibilisierungsfarbstoffe werden in der Hauptsache Verbindungen verwendet, die eine konjugierte Kette mit endständigem Stickstoff- oder Sauerstoffatom enthalten. Die wichtigsten stellen dabei die Cyanine dar, bei denen die beiden N-Atome Bestandteile eines heterocyclischen Ringsystems sind, so daß ein Teil der konjugierten Kette in einen Ring eingebaut ist. Die Ladungskompensation der so erhaltenen positiven Farbstoffionen bewirkt ein Anion:



Auch Erythrosin und ähnlich gebaute anionische Farbstoffe, bei denen die konjugierte Kette an den Enden mit zwei Sauerstoffatomen abschließt, zeigen eine sensibilisierende Wirkung. Wichtige Sensibilisatoren sind außerdem die intramolekular ionoiden, neutralen Merocyanine, deren Kettenabschluß am einen Ende durch Sauerstoff und am anderen durch Stickstoff erfolgt:



Für den Absorptions- bzw. Sensibilisierungsbereich der Polymethinfarbstoffe ist in erster Linie die Kettenlänge bzw. die Zahl der zwischen den Heteroatomen liegenden Methingruppen verantwortlich. Der Einbau von zwei Methingruppen in die Polymethinkette verschiebt dabei das Absorptionsmaximum jeweils um 100 m $\mu$  nach längeren Wellen. Beispielsweise hat das Benzthio-Undecarboxyanin, ein Farbstoff mit 11 Methingruppen zwischen den Kernen, ein Sensibilisierungsmaximum bei 1,05 $\mu$ ; zur Synthese vgl. (6 - 9).

## B. Konstitutionelle Bedingungen für die Sensibilisierungswirkung.

Die Sensibilisierungswirkung eines Farbstoffs hängt von verschiedenen, mit der Konstitution des Sensibilisators verknüpften Bedingungen ab (10 - 12):

1. Für die Sensibilisierung ist eine ebene Struktur der Moleküle erforderlich. Bereits geringste Abweichungen von der Koplanarität des Konjugationssystems vermindern die Sensibilisierungsfähigkeit, wobei es ohne Bedeutung ist, ob diese Abweichungen auf eine gegenseitige Überlappung der Substituenten oder auf eine Überlagerung mit der Kette bzw. einem Kettensubstituenten zurückgehen (13).
2. Der Farbstoff muß an der Oberfläche der Silberhalogenidkörner fest adsorbiert sein. Ohne eine enge Verbindung des Farbstoffs zum Silberhalogenidkorn erfolgt die dem Sensibilisierungsprozeß zugrundeliegende Energieübertragung vom Sensibilisator zum AgBr nicht mit der erforderlichen Ausbeute. Da diese Bedingung durch die in der photographischen Emulsion vorhandenen Zusätze, wie Stabilisatoren, Härtungsmittel für die Gelatine, Netzmittel u.a., leicht gestört wird, läßt sich eine geringe Sensibilisierungsintensität oft auch auf eine teilweise Verdrängung des Farbstoffs von der Kornoberfläche zurückführen.
3. Bei konstitutionell ähnlichen Farbstoffen wird die Sensibilisierungswirkung stark von Substituenten beeinflusst (14). Zum Beispiel hebt der Einbau eines als Elektronenakzeptor wirkenden Atoms (Stickstoff u.a.) oder einer Gruppe an eine durchs Schlüsselatom (Auxochrom) positiv induzierte Stelle der ungeradzahligten, konjugierten Kette die Sensibilisierungswirkung auf. Dieser Rückgang der Sensibilisierungsfähigkeit wird dabei oft von einer desensibilisierenden Wirkung des Farbstoffs abgelöst.
4. Der adsorbierte Farbstoff darf mit dem Silberhalogenid keine Reaktionen eingehen, die den Ablauf des photographischen Prozesses störend beeinflussen können. Beispielsweise würden

hierzu eine Schleierbildung, d.h. eine Reduktion von Silberionen im Dunkeln, zählen oder eine oxydative Zerstörung der Silberkeime des bei Belichtung entstandenen latenten Bildes. Farbstoffe mit leicht reduzierbaren funktionellen Gruppen, (wie  $\text{NO}_2^-$  u.a.) sind somit als Sensibilisatoren nicht geeignet.

## 2. Gesetzmäßigkeiten der Sensibilisierungsreaktion.

Die spektrale photographische Sensibilisierung ist durch folgende physikalisch-chemische Gesetzmäßigkeiten gekennzeichnet:

### A. Quantenausbeute.

Die Quantenausbeute der spektralen Sensibilisierung, die die Zahl der pro absorbiertes Lichtquant photolytisch gebildeten Silberatome angibt, erreicht im Fall guter Sensibilisatoren maximal eine Größenordnung von  $\varphi = 0,25$  (15). Da die Quantenausbeute nicht sensibilisierter Emulsionen im Bereich der Silberhalogenid-Eigenabsorption etwa in der Größenordnung von 1 liegt, bedeutet dies, daß ein Teil der absorbierten Lichtenergie bei der spektralen Sensibilisierung nicht für den photographischen Prozeß genutzt wird. Bei einer Reihe weniger guter Sensibilisatoren dürfte dieser Anteil noch größer sein, wie Messungen von WILCKE (16) -  $\varphi < 0,01$  - zeigen.

Angemerkt sei, daß wegen der Schwierigkeit bei der Bestimmung absoluter Quantenausbeuten die Wirksamkeit der Sensibilisierung im allgemeinen auf die Empfindlichkeit im unsensibilisierten Bereich bezogen wird (17). Diese relative Quantenausbeute  $\varphi_r^{410}$  kann den Wert 1 in günstigen Fällen erreichen (15, 18).

### B. Mehrmalige Reaktionsfähigkeit der Farbstoffmoleküle.

Ein Farbstoffmolekül kann im Laufe der Sensibilisierungsreaktion 100 und mehr Silberatome bilden (19 - 24), ehe es durch photochemische Nebenreaktionen zerstört wird.

Diesem Befund kommt für die Theorie der Sensibilisierung Bedeutung zu. Beispielsweise spricht er gegen die Bildung lichtempfindlicher Farbstoff-Silberhalogenidverbindungen, die bei Belichtung in ein Silberatom und einen Farbstoffrest zerfallen (25), da der Farbstoff in diesem Fall nur einmal reagieren könnte.

#### C. Temperaturabhängigkeit.

Die photographische Empfindlichkeit einer spektral sensibilisierten Emulsion nimmt bei einer Temperaturerniedrigung stärker ab als die der nicht sensibilisierten Schicht (26, 27).

#### D. Schichtdickenabhängigkeit.

Die Quantenausbeute der sensibilisierten Photolyse des Silberhalogenids nimmt mit abnehmender Schichtdicke des Farbstoffs zu (28, 29) und erreicht bei einer monomolekularen Bedeckung der Kornoberfläche durch die Farbstoffmoleküle den größten Wert (10).

Wenn somit auch die Sensibilisierungswirkung mehrmolekularer Schichten im Vergleich zu monomolekularen gering ist, so steht doch fest, daß dicke Farbstoffschichten sensibilisieren können. Die Sensibilisierungswirkung ist dabei bis zu Schichtdicken von  $1\mu$  feststellbar (30, 31). Diesem Befund kommt im Zusammenhang mit dem Problem eines strahlungslosen Energieübergangs als Ursache der Sensibilisierung große Bedeutung zu.

Bemerkenswerterweise wird an verschiedenen Sensibilisierungsfarbstoffen - z.B. an Cyaninen (32, 33) - bei Übergang zu mehrmolekularen Schichten die Verringerung der Sensibilisierungsfähigkeit von einer desensibilisierenden Wirkung abgelöst. Dieser "Schichteffekt", durch den ein Sensibilisator das Verhalten eines Desensibilisators annimmt, kann als Beweis dafür angesehen werden, daß zwischen der spektralen Sensibilisierung und der Desensibilisierung des photographischen Prozesses ein Zusammen-

hang besteht.

#### E. Anordnung der Farbstoffmoleküle.

Durch Messungen der Adsorptionsisothermen, welche die pro Gramm Silberhalogenid adsorbierte Farbstoffmenge in Abhängigkeit von der Konzentration der Farbstofflösung angeben, hat man über die Anordnung der an der Kornoberfläche adsorbierten Farbstoffmoleküle bereits gute Vorstellungen (34 - 37). Die Adsorption der Farbstoffmoleküle erfolgt dabei in vielen Fällen nach der Langmuirschen Adsorptionsisotherme. Diese weist nicht nur auf eine monomolekulare Bedeckung der Kornoberfläche durch die Moleküle hin, sondern ermöglicht auch mittels der aus dem horizontalen Abschnitt der Isotherme ablesbaren Sättigungskonzentration die Berechnung der Zahl der adsorbierten Moleküle. Aus dem Molekülflächenbedarf und der belegbaren Halogensilberoberfläche ist ableitbar, daß die Farbstoffe mit der langen Seitenkante zur Kornoberfläche orientiert, Ebene an Ebene in einem Abstand von etwa  $3,6 \text{ \AA}$  auf der Silberhalogenidoberfläche aneinandergelagert sind. Röntgenuntersuchungen zeigen außerdem, daß die adsorbierten Farbstoffe etwa  $60^\circ$  gegen die Kornoberfläche geneigt sind (38, 39).

Die beschriebene Anlagerungsart geht auch aus der Beobachtung von J-Banden in den Absorptions- bzw. Reflexionsspektren der adsorbierten Farbstoffe hervor. Denn diese Banden sind für die Bildung polymerer Farbstoffaggregate, die auch in stark konzentrierten oder in stark elektrolythaltigen Lösungen auftreten und deren Struktur von SCHLIEB u.a. erforscht ist, charakteristisch (36 - 50). Abbildung 1 veranschaulicht diese Art der orientierten Farbstoffadsorption.

Wenn die beschriebene Anordnung der Farbstoffmoleküle auch in vielen Fällen - besonders an Pseudoisocyaninen - mit dem Auftreten einer J-Bande verbunden ist, so darf beim Fehlen der charakteristischen Bande jedoch nicht auf eine grundsätzlich andere Anlagerungsart geschlossen werden (38, 48). Denn die Tendenz zur Aneinanderschichtung der Moleküle mit ihren Ebenen zueinander stellt sehr wahrscheinlich ein allgemein ordnendes

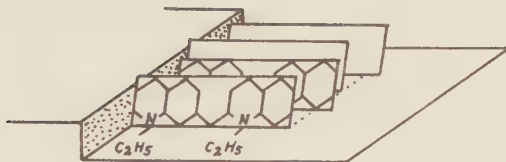


Abb. 1

Struktur der adsorbierten Farbstoff-Aggregate.

Prinzip der organischen Stoffe bei einer Konzentrierung bzw. beim Kristallisationsprozeß dar, das nur aufgrund von Überlagerungen der verschiedenen Aggregatgruppen häufig nicht nachweisbar ist (51).

Die Bedeutung der Aggregatbildung für die spektrale Sensibilisierung dürfte u.a. darin zu sehen sein, daß die absorbierte Energie über viele Moleküle hinweg wandern kann, bevor sie an einer geeigneten Stelle zum Silberhalogenid übergeht (42). Eine Voraussetzung für den Sensibilisierungsvorgang stellt dieser Energiewanderungseffekt aber nicht dar, da auch kleine Farbstoffaggregate - wenn auch mit einer geringen Quantenausbeute - sensibilisieren.

In diesem Zusammenhang muß hervorgehoben werden, daß die sensibilisierende Wirkung der Farbstoffe in jedem Fall vom polymolekularen Zustand in der Adsorptionsschicht abhängt. Die Zwischenstufen zwischen den monomeren Farbstoffmolekülen und den polymeren J-Aggregaten, die an Carbocyaninen durch spezielle D- und H-Absorptionsbanden nachweisbar sind (10, 40, 51 - 53), besitzen eine verminderte photochemische Aktivität. Beispielsweise geht die geringe sensibilisierende Wirkung der Methyle einer Reihe einfacher Carbocyanine im Vergleich zu den entsprechenden Äthylaten darauf zurück, daß die Methyle hauptsächlich in Form von photochemisch wenig aktiven H-Zuständen adsorbiert werden (54 - 56).

Neben den einfachen Langmuirschen Adsorptionsisothermen wurden bei der Adsorption von Cyaninen an Halogensilber-Mikrokristallen in vielen Fällen auch oft komplizierte, mehrstufige Isothermenformen beobachtet (34 - 37, 57, 58). Diese dürften darauf zurückzuführen sein, daß die Farbstoffmoleküle bei geringen Konzentrationen in flacher Form einzeln die Kornoberfläche bedecken (59) und sich erst bei einer kritischen Konzentration aufrichten, um die charakteristische Aggregatform einzunehmen. Die bei höheren Konzentrationen an einer Reihe von Farbstoffen beobachteten Anstiege der Adsorptionsisothermen deuten dagegen auf eine Mehrschichtenadsorption hin (37).

#### F. Adsorption von Sensibilisatorfarbstoffen bei Gegenwart von Gelatine.

Da nur ein adsorbierter Sensibilisator die absorbierte Energie auf das Silberhalogenid übertragen kann, ist an photographischen Emulsionen der Einfluß verschiedenster Substanzen für den Ablauf einer Sensibilisierungsreaktion entscheidend. Dies dürfte mit der Grund sein, daß verschiedene Farbstoffe wohl die Photoleitfähigkeit anorganischer Halbleiter sensibilisieren aber an photographischen Emulsionen keinen Sensibilisierungseffekt hervorrufen können. Die in den Emulsionen vorhandenen Verbindungen - Gelatine und deren Verunreinigungen, Stabilisatoren usw. (53) - sind oft am Halogensilber stärker als der Farbstoff adsorbiert, so daß dessen Sensibilisierungswirkung nicht zur Geltung kommen kann.

Die photographischen Sensibilisatoren sind nun gerade dadurch gekennzeichnet, daß sie die störende Gelatine vollkommen vom Korn verdrängen und das Korn in einer monomolekularen Schicht umgeben können. Andere Farbstoffe werden dagegen von Gelatine mehr oder weniger stark verdrängt und verlieren so ihre Sensibilisierungsfähigkeit (60).

Als Regel gilt für symmetrische Cyaninfarbstoffe, daß die Adsorption der Farbstoffe mit der Basität der Heterocyklen und der Länge der Methingruppe bis zu den Pentamethinen zunimmt (61, 62).

In ähnlicher Weise wie Gelatine wirken sich auch Stabilisatoren (63) und andere Emulsionszusätze infolge einer mehr oder weniger starken Verdrängung der adsorbierten Farbstoffe störend auf den Sensibilisierungseffekt aus (64). Die Sensibilisierungsfähigkeit eines Farbstoffs wird deshalb nur dann in photographischen Emulsionen beobachtet, wenn der Sensibilisator unabhängig von der Anwesenheit der verschiedenen Zusätze direkt am Silberhalogenidkorn in polymolekularer Form adsorbiert ist.

Das heißt, Voraussetzung für die Sensibilisierungsreaktion ist ein - von Zusätzen nicht beeinflusbarer - enger Kontakt zwischen dem Silberhalogenidkorn und dem Farbstoffaggregat.

#### G. Absorptionsverschiebungen.

Abgesehen vom Auftreten der auf die Aggregatbildung zurückgehenden J- oder H-Banden erfahren die Farbstoffe bei der Adsorption nur geringe Absorptionsverschiebungen. An den relativ symmetrischen, aber leicht polarisierbaren Cyaninen wird gegenüber den in Lösung gemessenen Absorptionsspektren eine langwellige Verschiebung um 10 bis 40 m $\mu$  und an den stark polaren Merocyaninen eine Verschiebung um 50 bis 200 m $\mu$  im Sensibilisierungsspektrum beobachtet (48, 54, 65, 66). Nach DÜRR (50) sind diese bei der Adsorption wahrnehmbaren Verschiebungen mit Lösungsmittelleffekten vergleichbar und in ähnlicher Weise zu deuten (67, 51).

Auch die intensiven und scharfen Banden der J-Aggregate, die etwa 50 m $\mu$  längerwellig als die Molekularbanden liegen, verschieben sich bei der Adsorption nur sehr wenig (50 m $\mu$ ). Die angegebenen Werte zeigen, daß sich die Energieniveaus (Grund- und Anregungszustände) der Sensibilisierungsfarbstoffe bei der Adsorption nur sehr geringfügig - etwa 0,03 bis 0,15 eV - ändern. Einer Diskussion der Energietermlage der an Silberhalogenidkörnern adsorbierten Farbstoffe können somit die an reinen Farbstoffschichten erhaltenen Werte zugrundegelegt werden.

#### H. Fluoreszenz der adsorbierten Sensibilisatoren.

Während fluoreszierende Sensibilisatoren bei der Adsorption

an Magnesiumoxid, Silicagel und anderen nicht photoleitenden Verbindungen eine intensive Fluoreszenzemission zeigen, wird bei Adsorption an AgBr und AgJ (Pulver, Emulsionen usw.) die Fluoreszenzstrahlung gelöscht (28, 68 - 73). Dies deutet darauf hin, daß in den Silberhalogenid/Farbstoff-Systemen die vom Farbstoff absorbierte Anregungsenergie - als Energie oder als Ladung - bevorzugt zum Sensibilisierungssubstrat übergeht und nicht unter Fluoreszenzemission vom Farbstoff abgegeben wird.

Da die Lebensdauer des ersten angeregten Singulett-Zustands, von dem aus die Fluoreszenz erfolgt, ungefähr  $10^{-9}$  Sekunden beträgt, kann aus der Fluoreszenzlöschung auf eine Größenordnung von weniger als  $10^{-9}$  Sekunden für die Dauer der Energieübertragungsreaktion geschlossen werden (72, 74).

#### I. Beteiligung der Triplettzustände.

Die Beobachtung der Fluoreszenzlöschung läßt die früher diskutierte Annahme einer direkten Mitwirkung von Triplettzuständen an der Sensibilisierungsreaktion (75 - 77) unwahrscheinlich werden. Denn bei einer Mitwirkung dieser Zustände, welche die - innerhalb von  $10^{-7}$  sec aus dem Singulettzustand erhaltene - Anregungsenergie größenordnungsmäßig bis zu einer Sekunde speichern können bevor sie strahlungslos oder unter Phosphoreszenzemission abgegeben wird, wäre eine völlige Löschung der Lumineszenz nicht verständlich.

Zu einem ähnlichen Ergebnis führten auch Photoflash-Versuche, die im Gegensatz zu Messungen an nichtadsorbierten Kohlenwasserstoffen und Farbstoffen (78 - 80) nach einer intensiven Bestrahlung kein Triplett-Triplett-Absorptionsspektrum zeigten (70, 72).

#### K. Einfluß der chemischen Sensibilisierung.

Durch eine chemische Sensibilisierung (z.B. mit Schwefelverbindungen) wird die Empfindlichkeit einer spektral sensibilisierten Emulsion im gleichen Maße wie die der ungefärbten Silberhalogenidschicht erhöht (81 - 83). D.h., die chemische Sensibilisierung mit Schwefel u.a. wirkt auf den Primärprozeß der

Erzeugung des latenten Bildes unbeeinflusst davon ein, ob das latente Bild durch Eigenabsorption im Silberhalogenid oder durch Lichtabsorption im Farbstoff entsteht.

Da die Schwefelsensibilisierung einer Adsorption von  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Molekülen gleichkommt (5), die nach der Theorie der Erzeugung des latenten Bildes aufgrund ihrer Wirkung als Defektelektronenfallen die Rekombination zwischen Photoelektronen und Defektelektronen im Silberhalogenid vermindern können, scheint die genannte Beobachtung eine Unabhängigkeit der spektralen Sensibilisierungsreaktion vom Vorhandensein der durch chemische Sensibilisierung zugesetzten Störstellen anzuzeigen.

Es ist jedoch zu beachten, daß auch in reinen, bindemittelfreien Silberbromidschichten zahlreiche Störstellen vorhanden sind, wie die anomale Rotempfindlichkeit derartiger Schichten beweist (1, 2, 84 - 87). Die eventuelle Beteiligung von Störstellen an der Sensibilisierungsreaktion - z.B. bei der Regenerierung des Farbstoffs (86, 87) - kann deshalb trotz der Beobachtung CARROLLS (82) über den fehlenden Einfluß der chemischen Sensibilisierung nicht ausgeschlossen werden.

### 3. Spezielle Sensibilisierungsreaktionen.

Bei der Diskussion des Mechanismus der spektralen photographischen Sensibilisierung müssen neben den im letzten Abschnitt erörterten Effekten auch die Erscheinungen der Desensibilisierung und der Supersensibilisierung berücksichtigt werden, da beide Effekte sehr wahrscheinlich eng mit der Sensibilisierungsreaktion zusammenhängen. Vergleiche hierzu das Schema der Abbildung 2.

#### A. Desensibilisierung.

Unter der Desensibilisierung versteht man die durch Farbstoffe hervorgerufene Verminderung der Eigenempfindlichkeit unsensibilisierter Silberhalogenidemulsionen (10, 33; 59, 88 - 93).

Sicher kann dieser Effekt in manchen Fällen allein durch eine optische Filterwirkung des zugesetzten Farbstoffs hervorgebracht werden. Meistens dürfte aber eine spezielle Reaktion

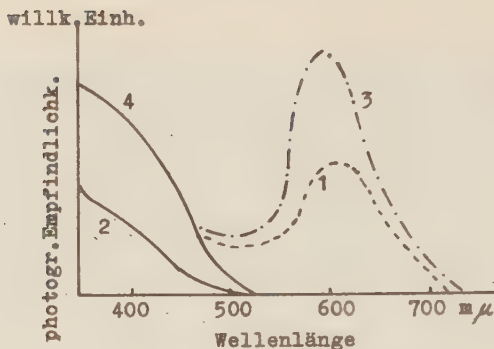


Abb. 2

Schema der Sensibilisierung (1), Desensibilisierung (2) und Supersensibilisierung (3). Eigenempfindlichkeit der unsensibilisierten AgBr-Emulsion (4).

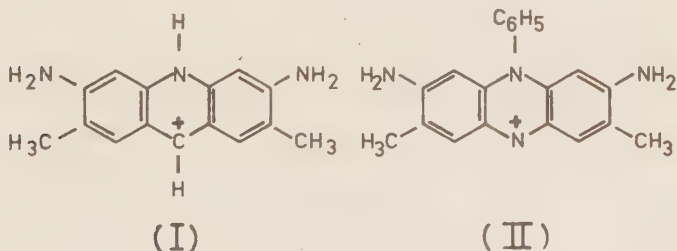
ablaufen, die die Erzeugung latenter Bildkeime in der photographischen Schicht bei Belichtung hemmt und damit eine Entwicklung belichteter Silberhalogenidschichten in verhältnismäßig hellem Licht erlaubt. Abgesehen von den Voraussetzungen, die ein Farbstoff bei einer Anwendung als Desensibilisator in der photographischen Praxis erfüllen muß - z.B. Löslichkeit, Widerstandsfähigkeit bei hohem pH und bei Anwesenheit von Sulfid, starke Adsorptionsfähigkeit an Silberhalogenid (59) -, sind folgende Gesetzmäßigkeiten bei der Desensibilisierung von Bedeutung:

1. Eine Desensibilisierungswirkung wird nicht nur mit Hilfe typischer Desensibilisierungsfarbstoffe, wie Phenosafranin oder Methylenblau, erreicht, sondern auch an Sensibilisatoren beobachtet. Es zeigt sich, daß Sensibilisatoren (Cyanine u.a.) bei einer Konzentrationserhöhung - d.h. im Zustand einer mehrmolekularen Adsorptionsschicht am Silberhalogenidkorn - desensibilisierende Eigenschaften annehmen können (32, 33). Diese sensibilisierende und desensibilisierende Doppelfunktion eines Farbstoffs dürfte für die Klärung des Sensibilisierungsmechanismus von größter Bedeutung sein, da die Gültigkeit einer Sensibilisierungstheorie an der Möglichkeit einer Erklärung dieser Wechselwirkung geprüft werden kann. Eine

praktische Bedeutung kommt dem konzentrationsabhängigen Wechselspiel zwischen Sensibilisierung und Desensibilisierung dadurch zu, daß für die verschiedenen Farbstoffe jeweils das Vorhandensein einer optimalen Konzentration der Sensibilisierungswirkung beachtet werden muß (93, 94).

2. In konstitutionell ähnlichen Farbstoffen bestehen deutliche Zusammenhänge zwischen Sensibilisierung bzw. Desensibilisierung und chemischer Konstitution. Nach RIESTER u.a. (14, 32, 68, 95) wird in Polymethinfarbstoffen beim Ersatz einer Methingruppe  $-\text{CH}=\text{}$  durch  $-\text{N}=\text{}$  oder beim Anhängen einer  $-\text{CN}$ -Gruppe an eine Methingruppe aus einem Sensibilisator ein Desensibilisator. Bemerkenswerterweise wird dieser Übergang von einer Absorptionsänderung begleitet, die dadurch gekennzeichnet ist, daß der desensibilisierende Farbstoff eine um  $100 \text{ m}\mu$  nach langen Wellen verschobene Absorptionsbande besitzt.

Als Beispiele seien die Farbstoffe Acridingelb und Safranin angeführt, die sich durch die Art des brückenbildenden Atoms unterscheiden. Acridingelb (I), dessen Ring ein Kohlenstoffatom schließt, stellt mit  $\lambda_{\text{max}}=456 \text{ m}\mu$  einen Sensibilisator dar, während Safranin (II) infolge der N-Brücke desensibilisierend wirkt und ein langwelliges Absorptionsmaximum bei  $539 \text{ m}\mu$  besitzt. Vgl. weitere Beispiele in (14, 32, 51).



Die genannte Gesetzmäßigkeit deutet nun nicht darauf hin, daß ein langwellig absorbierender Farbstoff allgemein eine desensibilisierende Wirkung hat. Denn konstitutionell anders gebaute, aber ebenfalls durch eine langwellige Absorption gekennzeichnete Farbstoffe können durchaus Sensibilisatoren sein.

Da die Absorptionsverschiebungen darauf zurückgehen, daß bei Farbstoffen gleicher Kettenlänge die Einführung eines im Vergleich zum Kohlenstoffatom elektronenaffineren Atoms an die in der Kettenmitte liegende Stelle je nach Kettenlänge den Grundzustand oder den Anregungszustand beeinflußt (32, 96, 97), weist die beobachtete Gesetzmäßigkeit auf einen Zusammenhang zwischen der Lage des Anregungszustands (bzw. ersten unbesetzten Niveaus) und der Desensibilisierungswirkung hin. Eine Absenkung des Grundzustands bzw. obersten besetzten Niveaus des Farbstoffs müßte nämlich eine kurzwellige Verschiebung zur Folge haben, während eine Erniedrigung des Anregungszustands die beobachtete langwellige Verschiebung hervorruft.

Als eigentliche Ursache der Beziehung zwischen Konstitution und Sensibilisierungs- bzw. Desensibilisierungswirkung ähnlicher Farbstoffe dürfte somit die konstitutionsbedingte Änderung des Anregungsterms der Farbstoffe anzusprechen sein; vgl. auch (98). Diese Feststellung kann als Beweis dafür angesehen werden, daß der Lage der Energieniveaus entscheidende Bedeutung für die sensibilisierende oder desensibilisierende Wirkung eines Farbstoffs zukommt.

In diesen Zusammenhang ordnen sich auch die Untersuchungsergebnisse von HADA, TAMURA u.a. (99, 32) ein, aus denen hervorgeht, daß starke Desensibilisatoren ein - bis zu 0,7 eV - niedrigeres erstes leeres Energieniveau haben als schwache Desensibilisatoren, oder daß das Redoxpotential desensibilisierender Farbstoffe höher ist als das starker Sensibilisatoren (100). Messungen des kathodischen polarographischen Halbstufenpotentials  $E_{1/2}$ , das als Maß des Redoxpotentials und der relativen Lage des niedrigsten unbesetzten Farbstoffniveaus genommen werden kann (32, 101), lassen als Ursache der unterschiedlichen photographischen Wirkung der Thiocyanine ebenfalls ein Absinken des niedrigsten leeren Niveaus beim Übergang vom Thiocarbocyanin zum Thiodicarbocyanin und Thiotricarbocyanin erkennen: Das Anregungsniveau des desensibilisierenden Thiotricarbocyanins kommt aufgrund dieser Messungen 0,72 eV unter dem entsprechenden Niveau des sensibilisierend wirkenden Thiocyanins zu liegen. Die dieser Absenkung des niedrigsten leeren Niveaus entsprechende

langwellige Verschiebung des Absorptionsmaximums - vgl. auch (102, 103) - beim Übergang vom Thiocyanin zum Thiotricarbo-  
cyanin - (26) - beweist dabei, daß der Grundzustand dieser  
konstitutionell ähnlichen Farbstoffe übereinstimmt. Innerhalb  
anderer Farbstoffreihen - z.B. bei den Merocyaninen - dürften  
ähnliche Zusammenhänge bestehen.

3. Die Sensibilisierungs- bzw. Desensibilisierungswirkung der  
Farbstoffe hängt vom photographischen Grundmaterial ab. Bei-  
spielsweise ist Azacyanin für Silberchlorid ein Sensibilisa-  
tor, für Silberbromid aber nicht (104). Silberjodid wird da-  
bei allgemein leichter desensibilisiert als Silberbromid oder  
Silberchlorid (105), und Farbstoffe, die gegenüber AgCl sen-  
sibilisierend wirken, können deshalb starke Desensibilisatoren  
für Silberjodidschichten sein (98, 106).

4. In Übereinstimmung zur Sensibilisierungsreaktion ist auch  
für die Desensibilisierung eine starke Adsorption des Farb-  
stoffs ans Silberhalogenid entscheidend für den Ablauf der  
Reaktion. Beispielsweise dürfte der große Unterschied in der  
Desensibilisierungswirkung zwischen Nitrobenzimidazol und Nitro-  
chlorbenztriazol, die aufgrund ihres polarographisch bestimmten  
Redoxpotentials beide gute Desensibilisatoren sein sollten, auf  
ein abweichendes Adsorptionsverhalten zurückgehen. Messungen  
des Ultrarotspektrums der an AgCl adsorbierten Farbstoffe zeig-  
ten nämlich, daß das desensibilisierende Nitrochlorbenztriazol  
im Vergleich zum Nitrobenzimidazol stark adsorbiert ist (101).

5. Die Desensibilisierungswirkung nimmt bei Temperaturernied-  
rigung ab. FRIESER u.a. (107) beobachteten, daß bei Farbstoffen,  
die gleichzeitig sensibilisierende und desensibilisierende  
Eigenschaften haben, die Sensibilisierungs- und Desensibili-  
sierungswirkung bei  $-176^{\circ}$  völlig verschwindet. An starken De-  
sensibilisatoren wie Phenosafranin oder Pinakryptolgrün ist  
der Temperatureffekt schwächer, aber doch deutlich wahrnehm-  
bar.

6. Während sich die Photoleitfähigkeit der Silberhalogenide in ähnlicher Weise wie die photographische Empfindlichkeit durch Farbstoffe spektral sensibilisieren läßt (108, 109), wurde ein entsprechender Desensibilisierungseffekt an Silberhalogeniden bisher nicht beobachtet: Die im Spektralbereich der AgBr-Eigenabsorption (d.h. bei  $\lambda < 500 \text{ m}\mu$ ) beobachtbare Photoleitfähigkeit des Silberhalogenids wird durch desensibilisierende Farbstoffe nicht vermindert. Es zeigt sich im Gegenteil, daß bei Einstrahlung im Absorptionsgebiet des Desensibilisators in einigen Fällen die AgBr-Photoleitung sogar zunehmen, d.h. durch den Desensibilisator sensibilisiert werden kann (68, 110).

Dieser Effekt ist für die Erklärung der photographischen Sensibilisierung von besonderer Bedeutung, da er einige bisher diskutierte Theorien (10) unwahrscheinlich werden läßt.

### B. Supersensibilisierung.

Unter der Supersensibilisierung versteht man die starke Erhöhung der spektralen photographischen Sensibilisierung, die durch spurenweise Zugabe bestimmter - selbst oft nicht nennenswert absorbierender - organischer Stoffe in die Farbstoffadsorptionsschicht hervorgerufen wird (28, 68, 108); s. Abbildung 2.

Der erstmals 1920 beobachtete Effekt (111) ist wegen seiner praktischen Bedeutung vor allem in der Patentliteratur beschrieben; vgl. die Übersicht bei MEES (59). Als Beispiel sei nur die durch Auramin oder Styrol bewirkte Supersensibilisierung des Pinacyanols erwähnt.

Von Bedeutung für die Erklärung des Effekts dürfte die Tatsache sein, daß die Supersensibilisierung nicht nur an Farbstoffaggregaten, sondern auch an monomer adsorbierten Farbstoffmolekülen (109) auftritt. Zu beachten ist außerdem, daß die Photoleitfähigkeit sensibilisierter Silberhalogenid-emulsionen durch den Supersensibilisierungseffekt in ähnlicher Weise verstärkt wird wie die photographische Empfindlichkeit dieser Schichten (68).

Eine Deutung der Supersensibilisierung ist deshalb nur im Zusammenhang mit der Erklärung dieser verschiedenen Effekte möglich.

#### 4. Zusammenhang zwischen spektraler Sensibilisierung bei Photographie und bei Photoleitfähigkeit.

Der photographische Elementarprozess kann nach GURNEY und MOTT in zwei Reaktionsschritte aufgeteilt werden: in einen Elektronen- und einen Ionenprozess (3, 112-142). Den Elektronenprozess leitet die Bildung von Photoelektronen und Defektelektronen bei der Lichtabsorption ein, während der Ionenprozess im Prinzip eine Anlagerungsreaktion der Zwischengittersilberionen an durch die Photoelektronen negativ aufgeladene Elektronenfallen darstellt. Für das Problem der spektralen Sensibilisierung ist wesentlich, daß die den Primärprozess einleitenden elektronischen Ladungsträger auch als sensibilisierte Photoleitfähigkeit des Silberhalogenids nachweisbar sind.

#### A. Photoleitfähigkeit spektral sensibilisierter Silberhalogenide.

##### a. Spektralabhängigkeit.

Zwischen der spektralen Sensibilisierung des photographischen Prozesses und der Sensibilisierung der Photoleitfähigkeit der Silberhalogenide besteht ein enger Zusammenhang, wie die bei Zugabe sensibilisierender Farbstoffe beobachtete Verschiebung des Absorptionsspektrums der Silberhalogenid-Photoleitfähigkeit beweist. Das Silberhalogenid wird durch Anfärben im Spektralbereich der Farbstoff-Eigenabsorption, d.h. außerhalb der Grundgitterabsorption des Halogenidsilbers, photoleitend, so daß die Gebiete der Absorption, spektralen photographischen Sensibilisierung und der durch Farbstoffsensibilisierung hervorgerufenen lichtelektrischen Leitfähigkeit zusammenfallen.

Es sei hier auf die Arbeiten von WEST und CARROLL, EGGERT, TERENIN u.a. verwiesen, in denen diese Parallelität zwischen Farbstoffabsorption, photographischer Sensibilisierung und sensibilisierter Photoleitfähigkeit direkt an photographischen Gelatineemulsionen (28, 108, 110, 68, 144), kristallisierten AgBr-Schichten (145 - 148), sublimiertem AgJ (149), an AgBr-Photoelementen (126, 127, 150), in der Becquerel-Anordnung (151), nach dem Verfahren des Kristallphotoeffekts (152 - 155) und mittels einer kontaktlosen Mikrowellen-Methode (156) nachgewiesen wurde.

Diese Versuche stellen praktisch das photoelektrische Analogon für den photographischen Sensibilisierungsvorgang dar. Wenn sie auch keine Aussagen über die Teilschritte selbst ermöglichen, also nicht darüber entscheiden können, ob die Photoelektronen primär im Farbstoff oder erst sekundär im Silberhalogenid entstehen, so gewähren sie doch wichtige experimentelle Einblicke in die Sensibilisierungsreaktion. Die photoelektrischen Untersuchungen erlauben eine Prüfung der in der sensibilisierten Emulsion zum latenten Bild führenden Vorgänge auf einem vom photographischen Prozess unabhängigen Weg. Da auch die Photoleitfähigkeit anderer Photohalbleiter durch Farbstoffe spektral sensibilisiert werden kann, und der Mechanismus der an verschiedenen Halbleitern beobachteten spektralen Sensibilisierungsreaktionen sicher identisch ist, liegt für die Deutung der spektralen Sensibilisierung ein vielfältiges Versuchsmaterial vor. Die meisten Gesetzmäßigkeiten der photographischen Sensibilisierungsreaktion gelten dabei auch für die spektral sensibilisierte Photoleitfähigkeit der verschiedenen Photohalbleiter.

#### b. Einfluß desensibilisierender Farbstoffe.

Im Abschnitt über die Desensibilisierung - vgl. hierzu auch (157 - 160) - wurde bereits erwähnt, daß ein der photographischen Desensibilisierung analoger Effekt bisher bei den Untersuchungen über die Photoleitfähigkeit der Silberhalogenide nicht beobachtet werden konnte. Während ein am Silberhalogenid adsorbierter Desensibilisierungsfarbstoff die photographische Empfindlichkeit praktisch aufhebt, wird nach WEST, CARROLL u.a. (68) die Photoleitfähigkeit des desensibilisierten Silberhalogenids im Spektralbereich der AgBr-Eigenabsorption nicht, bzw. nur wenig (160) vermindert, im Bereich der Farbstoffabsorption aber sogar unter Umständen wie bei einer Sensibilisierungsreaktion erhöht (68, 151). Beispielsweise wird der Kristallphotoeffekt des AgJ nicht nur durch Pinacyanol und andere Sensibilisatoren, sondern auch durch typische Desensibilisatoren wie Phenosafranin oder Methylenblau sensibilisiert.

Dieses unterschiedliche Verhalten dürfte damit erklärbar sein, daß die Photoleitfähigkeit des Silberhalogenids auf die Bildung von Elektronen und Defektelektronen zurückgehen kann. Während es für die Zunahme der Leitfähigkeit nicht entscheidend ist, ob Elektronen oder Defektelektronen als Majoritätsträger vorliegen, setzt der Ablauf des photographischen Elementarprozesses das Vorhandensein von Photoelektronen im Leitungsband des Silberhalogenids voraus. Eine durch den Desensibilisator bei Einstrahlung in dessen Absorptionsbande bewirkte Erhöhung der Defektelektronenkonzentration des Silberhalogenids kann deshalb durchaus zu einer sensibilisierten Photoleitfähigkeit des Silberhalogenids, aber nicht zum Aufbau des latenten Bildes führen.

Mit dieser Hypothese steht im Einklang, daß AgBr- und AgJ-Schichten sowohl n- als auch p-leitend sind; vgl. C. WAGNER u.a. (161, 161a, 162). Während bei einer Sensibilisierung p-leitender AgJ-Froben (162) mit Desensibilisatorfarbstoffen das Vorzeichen der Majoritätsträger im Spektralbereich der AgJ-Eigenabsorption mit dem im Gebiet der AgJ-Eigenabsorption gemessenen übereinstimmt, wird bei der Sensibilisierung mit photographischen Sensibilisatoren eine Änderung des Vorzeichens der Majoritätsträger beobachtet: AgJ verhält sich in diesem Fall bei Belichtung als n-Leiter, zeigt also die Bildung eines Überschusses an Photoelektronen im Silberhalogenid-Leitungsband an, wie es für die Erzeugung des latenten photographischen Bildes erforderlich ist.

Die Beobachtung, daß einige Sensibilisatoren den p-Leitungstyp des AgJ bei der Sensibilisierung nicht ändern, darf nicht als Widerspruch zu diesen Ergebnissen aufgefaßt werden, da das Vorhandensein einer p-Leitung keinesfalls die Anwesenheit von Elektronen im Leitungsband ausschließt.

Aus diesen Versuchen folgt somit:

1. Durch Farbstoffe (Desensibilisatoren und Sensibilisatoren) kann die Photoleitfähigkeit p-leitender Silberhalogenide ohne Änderung des Leitungstypes sensibilisiert werden.
2. Durch photographische Sensibilisatoren kann bei Einstrahlung in die Farbstoffabsorptionsbande p-leitendes Silberhalogenid in n-leitendes Halogenid - entsprechend der Bil-

dung einer hohen Photoelektronenkonzentration (163) - umgewandelt werden.

3. Die spektrale photographische Sensibilisierung unterscheidet sich in bezug auf den Primärvorgang von der Desensibilisierung dadurch, daß als Folge der Sensibilisierungsreaktion Photoelektronen im Silberhalogenidleitungsband entstehen, während bei der Desensibilisierung nur die Defektelektronenkonzentration im Silberhalogenid zunimmt.

### c. Supersensibilisierung.

Im Gegensatz zur Desensibilisierung läßt sich der Effekt der Supersensibilisierung auch mit Hilfe photoelektrischer Messungen an sensibilisierten Silberhalogenidschichten beobachten. D.h., die Photoleitfähigkeit einer sensibilisierten Silberhalogenid-Emulsion wird durch Zusatz eines Supersensibilisators, analog zur Empfindlichkeit der photographischen Emulsion, stark erhöht (68). Da der Supersensibilisator die Lichtabsorption der Emulsion nur wenig beeinflußt, bedeutet dies, daß durch die Supersensibilisierung die Wechselwirkung zwischen Farbstoff und Silberhalogenid bei beiden Reaktionen (Photoleitfähigkeit und photographischer Effekt) in gleichem Maße gefördert wird. Die fehlende Beeinflussbarkeit der Silberhalogenidphotoleitfähigkeit durch den Supersensibilisator beweist außerdem, daß der Supersensibilisator über eine Reaktion mit der Farbstoffschicht und nicht direkt auf das Silberhalogenid einwirkt.

Diese Reaktion zwischen Farbstoff und Supersensibilisator wird im Abschnitt III.3.E. näher erörtert.

### d. Sonstige Übereinstimmungen mit photographischen Effekten.

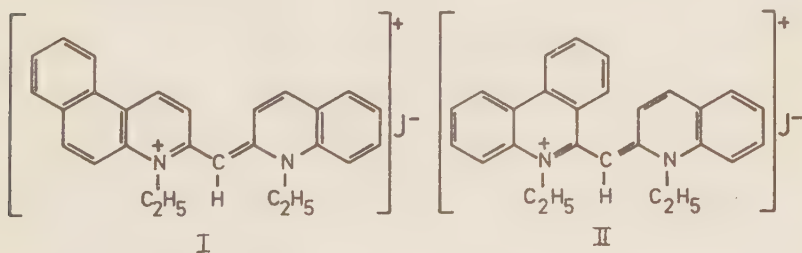
Der Zusammenhang zwischen photographischer Sensibilisierung und sensibilisierter Silberhalogenid-Photoleitfähigkeit zeigt sich auch in folgenden Effekten:

1. Durch sensibilisierende Farbstoffe wird nicht nur die Oberflächenleitfähigkeit, sondern vor allem auch die Volumenleitfähigkeit der AgBr-Mikrokristalle und der photographischen Emul-

sionskörner sensibilisiert (156, 164). Dies stimmt mit dem auf photographischem Wege (165) gesicherten Befund überein, daß Farbstoffe die Bildung des latenten Außen- und Innenbildes in Silberhalogenidkörnern sensibilisieren (59).

2. Die durch Farbstoffe sensibilisierte Photoleitfähigkeit der Silberhalogenidemulsionen kann noch bei  $-196^{\circ}\text{C}$  festgestellt werden (164). In Übereinstimmung mit der sensibilisierten photographischen Empfindlichkeit nimmt dabei die Wirksamkeit der Sensibilisierungsreaktion bei tiefer Temperatur um 10 - 20 % ab (163, 166).

3. Farbstoffe, die den photographischen Elementarprozeß nicht spektral sensibilisieren, zeigen auch keine Fähigkeit zur Sensibilisierung der Photoleitfähigkeit photographischer Emulsionen. Beispielsweise stellt 1,1'-Diäthyl-5,6-benz-2,2'-Cyaninjodid (I) im Spektralbereich von 500 bis 600 m $\mu$  einen Sensibilisator für den photographischen Prozess und für die Photoleitfähigkeit der AgBr-Emulsion dar. Der strukturell ähnliche Farbstoff 1,1'-Diäthyl-3,4-benz-2,2'-Cyaninjodid (II) weist aber - wahrscheinlich wegen der durch Verdrehung der Ringsysteme verursachten Aufhebung der Koplanarität - keine Sensibilisierungsfähigkeit auf (68).



Das heißt, die Bedingungen der spektralen photographischen Sensibilisierung (Koplanarität des Farbstoffs, enger Kontakt zum Silberhalogenid usw.) müssen auch für die spektrale Sensibilisierung der Photoleitfähigkeit erfüllt sein.

Zusammenfassend kann aus den Photoleitfähigkeitsmessungen optisch sensibilisierter Silberhalogenidschichten geschlossen werden, daß durch die Lichtabsorption im Farbstoff Photoelek-

trogen ins Silberhalogenidleitungsband gebracht werden, die genauso zum Aufbau des latenten Bildes führen, als ob sie durch die Silberhalogenid-Eigenabsorption gebildet worden wären. Neben der Photoleitfähigkeit der Silberhalogenide kann auch die lichtelektrische Leitfähigkeit anderer Photoleiter durch organische Farbstoffe sensibilisiert werden. Da man über den elektronischen Leitungsmechanismus dieser Photoleiter zum Teil besser als über den der Silberhalogenide unterrichtet ist, kommt den Untersuchungen der sensibilisierten Photoleitfähigkeit anorganischer Halbleiter für die Klärung des Sensibilisierungsmechanismus besondere Bedeutung zu. Einige Ergebnisse sollen deshalb im folgenden diskutiert werden.

### C. Spektrale Sensibilisierung der Photoleitfähigkeit anorganischer Photohalbleiter.

#### a. Sensibilisierbare Photohalbleiter.

In Tabelle 1 sind die verschiedenen Halbleiter zusammengestellt, an denen bisher ein spektraler Sensibilisierungseffekt der Photoleitfähigkeit beobachtet werden konnte. Angemerkt sei, daß die Sensibilisierbarkeit von Photohalbleitern nicht nur von theoretischem Interesse ist, sondern auch praktische Bedeutung, vor allem bei der Elektrophotographie, hat. Hierüber wurde bereits an anderer Stelle eingehend diskutiert (51).

Tabelle 1 Übersicht der sensibilisierbaren Photohalbleiter.

| Substrat         | Art des Photoeffekts <sup>+) </sup> | Literaturhinweis                          |
|------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------|
| TlCl             | K                                   | (155,167,168)                             |
| TlBr             | K                                   | (70,147,154,167,169)                      |
| TlJ              | K                                   | (148,155,161,162,167,<br>168-171)         |
| NaCl             | I                                   | (172,173)                                 |
| HgJ <sub>2</sub> | K                                   | (147,154,169)                             |
| CdS              | K                                   | (174)                                     |
|                  | I                                   | (30,31,175,176)                           |
| ZnO              | K                                   | (148,161,164,167,168,<br>171,177,178,179) |
|                  | I                                   | (155,180,181-184)                         |

| Substrat          | Art des Photoeffekts <sup>+</sup> ) | Literaturhinweis          |
|-------------------|-------------------------------------|---------------------------|
|                   | E                                   | (185-190)                 |
| PbO               | K                                   | (147, 154, 155, 169)      |
| Cu <sub>2</sub> O | B                                   | (191, 192)                |
|                   | K                                   | (193)                     |
| HgO               | K                                   | (155, 194)                |
| SnO               | K                                   | (194)                     |
| CdO               | K                                   | (167)                     |
| Ge                | K                                   | (194)                     |
| AgCl              | K                                   | (147, 168)                |
| AgBr              | B                                   | (151)                     |
|                   | K                                   | (70, 147, 152-154, 169)   |
|                   | I                                   | (145, 146, 148)           |
|                   | P                                   | (127, 128)                |
| AgJ               | K                                   | (147, 154, 155, 161, 169) |
|                   | I                                   | (149)                     |
|                   | KP                                  | (70)                      |

<sup>+</sup>) Anmerkung: B: Becquereleffekt; K: Kondensator- oder Dember-effekt; P: Photovoltaischer Effekt; KP: Änderung des Kontaktpotentials; I: Photoleitfähigkeit in einer Quersfeld- oder Längsfeldzelle; E: Elektro-photographisches Meßverfahren.

Aus der Tabelle geht hervor, daß die verschiedensten licht-elektrischen Effekte in photoleitenden Halogeniden, Oxiden, Sulfiden und anderen Halbleitern mit Hilfe von Farbstoffen optisch sensibilisiert werden können.

Als Beispiel ist der Sensibilisierungseffekt in Abbildung 3 an Hand der Aktionsspektren einer unsensibilisierten und einer mit einem Merocyaninfarbstoff gefärbten CdS-Quersfeldzelle dargestellt. Die etwa 0,1 - 1  $\mu$  dicke CdS-Schicht wurde dabei durch Verdampfen von hochgereinigtem CdS-Pulver ohne spezielle Zusätze erhalten. Die Zugabe des Sensibilisators erfolgte entweder in gelöster Form oder durch Hochvakuumsublimation (30).

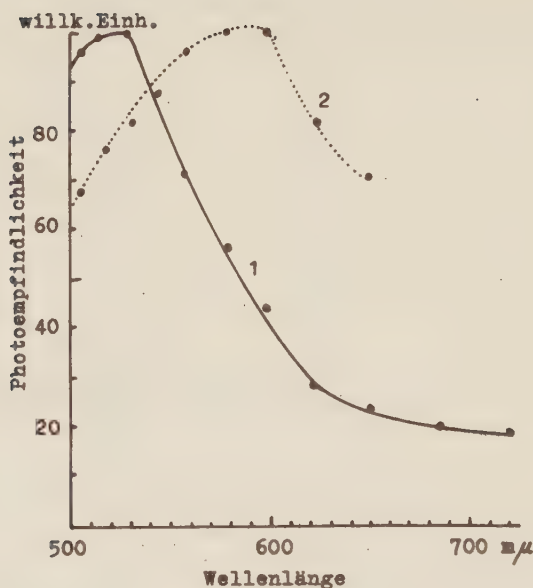


Abb. 3

Spektrale Verteilung der Photoempfindlichkeit

(1) CdS (unsensibilisiert).

(2) CdS + Merocyanin A10 (Formel s. Tabelle 2)

Hervorzuheben ist, daß das Vorzeichen der Ladungsträger bei den sensibilisierten lichtelektrischen Effekten in den meisten Fällen mit dem Vorzeichen des Photoeffekts der unsensibilisierten Halbleiter übereinstimmt. Diese Regel wurde von TERENCE u.a. (70, 155, 161, 195 - 197) erstmals mit Hilfe des Dembreeffekts (durch Bestimmung der Polarität der Diffusions-Photo-EMK) und durch Beobachtung der bei Belichtung eintretenden Änderungen des Kontaktpotentials sensibilisierter Photohalbleiter festgestellt.

Beispielsweise sind die Majoritätsträger in sensibilisierten

ZnO-Schichten (n-Typ) sowohl im Spektralbereich der Farbstoffabsorption als auch im Bereich der ZnO-Eigenabsorption Elektronen (161, 168). In Thalliumhalogeniden, die zu den p-Leitern zählen, ist das Zeichen der Majoritätsträger im Gebiet der Eigenabsorption und der Sensibilisatorabsorption, entsprechend einer Defektelektronenleitung, positiv.

In diesem Zusammenhang sei jedoch auf die für die photographische Sensibilisierung wichtige Beobachtung hingewiesen, daß p-leitende Silberhalogenidschichten und Kristalle bei der Sensibilisierung und Belichtung im Farbstoffabsorptionsgebiet n-leitend werden. Dies wurde nicht nur mittels Kristallphotoeffektmessungen festgestellt (161). WEST u.a. (163, 198) beobachteten die Photoelektronenwanderung in hochgereinigten, gefärbten Silberbromidkristallen auch direkt mit der Impuls-Feld-Methode (140).

#### b. Art der sensibilisierenden Farbstoffe.

Um die Vielfalt der für die spektrale Sensibilisierung der Photoleitfähigkeit verwendbaren Farbstoffe zu zeigen, sind in Tabelle 2 einige typische Sensibilisierungsfarbstoffe zusammengestellt.

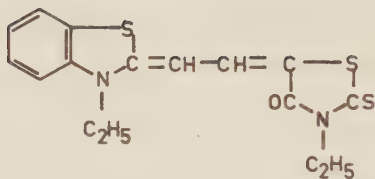
Tabelle 2 Farbstoffsensibilisatoren für photoelektrische Effekte.

| Farbstoff     | Ladung            | Leitungs-<br>typ | Photograph.<br>Verhalten* | Substrat         | Literatur              |
|---------------|-------------------|------------------|---------------------------|------------------|------------------------|
| Kryptocyanin  | Kation            | p                | S                         | AgBr, CdS        | (146, 31)              |
| Fuchsin       | Kation            | n                | D                         | CdS              | (174)                  |
| Malachitgrün  | Kation            | n                | D                         | ZnO, AgBr<br>AgJ | (161, 186,<br>199, 68) |
| Erythrosin    | Anion             | p                | S                         | ZnO              | (161, 178)             |
| Eosin         | Anion             | p                | S                         | ZnO              | (180, 200)             |
| Fluorescein   | Anion             | p                | S                         | ZnO              | (185)                  |
| Rhodamin B    | Kation            | n                | S/D                       | TlJ, CdS         | (161, 30)              |
| Phthalocyan.  | Nicht-<br>ionogen | p                | S                         | ZnO, HgO         | (178, 201)             |
| Chlorophyll   | "                 | p                | S                         | ZnO, HgO         | (177, 194, 201)        |
| Merocyanine** | "                 | p                | S                         | CdS              | (30)                   |

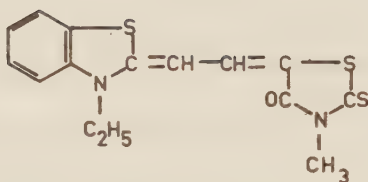
Anmerkung: \* S: Sensibilisator; D: Desensibilisator;

\*\* Formeln s. nächste Seite.

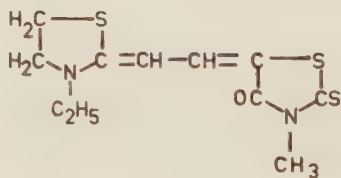
Merocyanin A 10:



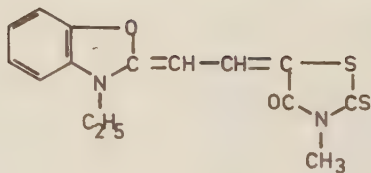
Merocyanin FX 79:



Merocyanin FX 4:



Merocyanin FX 30:



Die Zusammenstellung, die nur einige der untersuchten Farbstoffe erfaßt, läßt folgendes erkennen:

1. Anionische, kationische und nichtionogene Farbstoffe können die Photoleitfähigkeit verschiedener Halbleiter sensibilisieren.
2. Nicht nur photographische Sensibilisatoren, sondern auch Desensibilisatoren wirken sensibilisierend auf die Photoleitfähigkeit der Photoleiter. Beispielsweise kann die Photoleitfähigkeit des AgJ und TlJ durch photographische Sensibilisatoren wie Eosin, Erythrosin und Pinacyanol und durch Desensibilisatoren wie Phenosafranin, Malachitgrün u.a. (68, 161) sensibilisiert werden.

Als Ursache dieser Abweichung vom photographischen Verhalten ist die Tatsache anzusehen, daß der Aufbau des latenten Bildes eine Anregung von Elektronen im Silberhalogenidleitungsband voraussetzt, während die Photoleitfähigkeit der p-leitenden Halogenide auf eine Bildung von Defektelektronen zurückgehen kann.

3. Zur spektralen Sensibilisierung können Farbstoffe des n- und p-Leitungstyps Verwendung finden. Zwischen dem Leitungstyp des Farbstoffs und dem des sensibilisierten Photohalbleiters scheint dabei kein direkter Zusammenhang zu bestehen. Beispielsweise kann die Photoleitung des n-leitenden CdS, wie die Aktionsspektren der Abbildung 4 zeigen, durch Rhodamin B (n-Typ) und durch Merocyaninfarbstoffe (p-Typ) sensibilisiert werden.

### c. Gesetzmäßigkeiten.

Die spektrale Sensibilisierung der Photoleitfähigkeit der verschiedenen anorganischen Photohalbleiter läßt eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten erkennen, die auch für die photographische Sensibilisierung charakteristisch sind. Aufgrund dieser Übereinstimmung kann letztlich auf die Identität der photographischen und photoelektrischen Sensibilisierungsreaktionen geschlossen werden, die für die Theorie des Sensibilisierungsmechanismus von entscheidender Bedeutung ist. Denn der Primärvorgang der Energieübertragung dürfte jeweils gleich verlaufen. Beim Silberhalo-

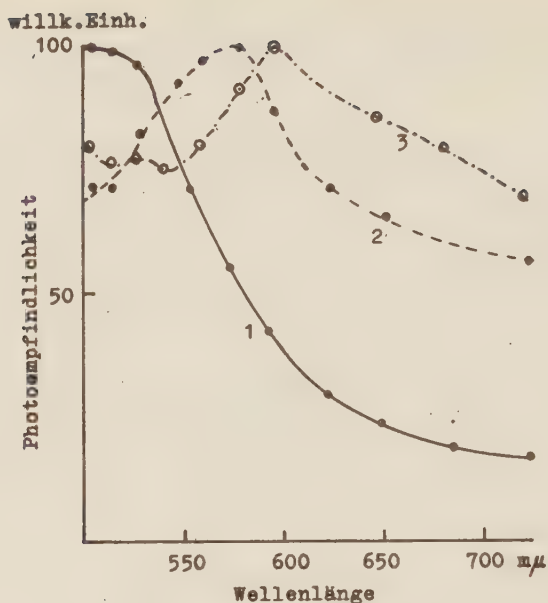


Abb. 4

Spektrale Verteilung der Photoempfindlichkeit.

(1) CdS (unsensibilisiert)

(2) CdS + Merocyanin FX 79 (p-Typ; Formel s. Tabelle 2)

(3) CdS + Rhodamin B (n-Typ)

genid - und evtl. auch bei anderen photoempfindlichen Systemen - schließt sich jedoch an diese Reaktion ein chemischer Vorgang an, der zu den bleibenden photolytischen Änderungen führt.

#### $\alpha$ . Sensibilisierungsausbeute.

Die im Spektralbereich der Farbstoffabsorption meßbare Photoleitfähigkeit sensibilisierter Halbleiter kann bis zu 70 % der

Photoleitfähigkeit des unsensibilisierten Photoleiters (CdS, TlJ, ZnO) erreichen (161, 202, 168). Da die Photoleitfähigkeit auf die gleiche Zahl absorbierter Photonen bezogen ist, bedeutet dies, daß in günstigen Fällen die vom Farbstoff absorbierte Energie fast mit derselben Ausbeute für die Bildung elektronischer Ladungsträger genutzt wird wie bei direkter Absorption durch den Photoleiter.

Bei der Sensibilisierung mit Ultrarotsensibilisatoren konnte jedoch - z.B. am System CdS/Kryptocyanin - nur eine Übertragungsausbeute von 5 % gemessen werden. Bemerkenswerterweise ist aber die Sensibilisierungsausbeute an ultrarotsensibilisierten photographischen Schichten auch nur gering.

### β. Mehrmalige Sensibilisierungsfähigkeit.

In Übereinstimmung zum Fall der spektralen photographischen Sensibilisierung, werden auch an sensibilisierten Halbleitern  $10^2$  bis  $10^3$  Photoelektronen von einem Farbstoffmolekül gebildet. MATEJEC (182, 203) beobachtete z.B. am spektral mit Erythrosin sensibilisierten ZnO eine Ausbeute bis zu 250 Photoelektronen pro Farbstoffmolekül.

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß die durch diese hohen Ausbeuten - die ja in ähnlicher Größenordnung auch an photographischen Emulsionen gemessen wurden (20, 22, 36, 204) - bewiesene mehrmalige Reaktionsfähigkeit der Farbstoffmoleküle keine unbedingte Voraussetzung für die Erzeugung des latenten Bildes in der praktischen Photographie ist; denn während auf den etwa  $1\mu^2$  großen Silberbromidkörnern etwa  $10^5$  bis  $10^6$  Farbstoffmoleküle adsorbiert sind, reichen bereits je nach Empfindlichkeit der Emulsion 4 bis 500 pro Korn absorbierte Quanten aus (117, 118), um ein Korn entwickelbar zu machen. Für die Photolyse des Silberbromids, bei der metallisches Silber in größerer Menge ausgeschieden wird (Print-out-Effekt), ist aber eine mehrmalige Photonenübertragung durch die adsorbierten Farbstoffmoleküle, d.h. eine Regeneration der Farbstoffmoleküle nach der Energieübertragung, notwendig.

### γ. Temperatureffekt.

Auch der Temperatureinfluß, der sich als Abnahme der photographischen Empfindlichkeit einer sensibilisierten Silberhalogenidemulsion bei Temperaturerniedrigung anzeigt, wird an sensibilisierten Photohalbleitern beobachtet. Beispielsweise nimmt der Photoeffekt einer mit Methylenblau sensibilisierten TlJ-Schicht im Gebiet der Farbstoffabsorption von  $-50^{\circ}$  auf  $+70^{\circ}$  C um das Zehnfache zu, während der Effekt bei Belichtung im Spektralbereich der TlJ-Eigenabsorption nur um wenige Prozent ansteigt (161); vgl. auch (170).

### δ. Farbstoffadsorption.

Die Adsorption verschiedener Farbstoffe wird nicht nur an Silberhalogeniden, sondern auch an Photohalbleitern durch die Langmuirsche Isotherme beschrieben. Erythrosin und Fluorescein adsorbieren aus alkoholischen Lösungen am ZnO nach dieser Gleichung, so daß auf eine monomolekulare Bedeckung der Zinkoxyd-oberfläche geschlossen werden kann (179). Ein maximaler Photoeffekt entsteht, wenn 30 - 40 % der ZnO-Oberfläche durch eine monomolekulare Farbstoffschicht bedeckt sind; auch an AgBr-Körnern wird der beste photographische Sensibilisierungseffekt bei etwa 50 % Bedeckung beobachtet (50).

Wie an Silberhalogeniden sind an verschiedenen Farbstoffen auch Abweichungen von der Langmuirschen-Adsorptions-Isothermen feststellbar. Trypaflavin folgt z.B. der Freundlichschen Gleichung, entsprechend einer Adsorption in mehrmolekularen Schichten. Messungen von GROSSWEILER u.a. (180, 202) zeigen jedoch, daß auch diese mehrmolekularen Farbstoffschichten sensibilisieren. Von uns konnte noch mit 0,1 - 1  $\mu$  dicken Farbstoffschichten (mehrere 100 Moleküllagen) am CdS eine Sensibilisierung der Photoleitfähigkeit erreicht werden (vgl. Abbildung 3).

In Übereinstimmung zur photographischen Sensibilisierung treten dabei in den Aktionsspektren der sensibilisierten Photoleitfähigkeit bei bestimmten Farbstoffen (Cyanine u.a.) auch H- und J-Maxima auf, die für aggregierte Farbstoffe charakteristisch sind (152, 154, 167, 168, 177, 205).

### 6. Desensibilisierung.

Über eine Desensibilisierung der Photoleitfähigkeit eines Halbleiters wurde bisher nur von MARKEWITSCH und PUTZEIKO (179) berichtet. Die Autoren beobachteten eine Abnahme der Photoleitfähigkeit und der Photo-EMK (Dember-Effekt) am sensibilisierten ZnO nach Überschreiten einer optimalen Farbstoffkonzentration. Es steht jedoch dahin, ob es sich hier nicht um eine Filterwirkung als Farbstoff handelt, da die im letzten Absatz erwähnten Beobachtungen keinen Desensibilisierungseffekt erkennen ließen. Zu beachten ist auch, daß der sensibilisierte Photoeffekt, d.h. die Wirksamkeit der Energieübertragung, allgemein mit zunehmender Schichtdicke des adsorbierten Farbstoffs abnimmt. Dies dürfte weniger als Desensibilisierung, sondern mehr als eine Gesetzmäßigkeit der Sensibilisierung anzusprechen sein.

### 7. Gaseinfluß.

Die Wirksamkeit der spektralen Sensibilisierung photoelektrischer Effekte wird an Halbleitern - AgBr (70, 206), AgJ (153 - 155, 161, 207), TlBr (70, 206),  $^{210}\text{Po}$  (153 - 155, 161, 207), CuJ (155), ZnO (155, 161, 181, 209, 210) - durch Zugabe von Gasen und Dämpfen elektronenaffiner Moleküle, wie  $\text{O}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{J}_2$ , p-Benzochinon u.a. zum Teil stark erhöht. Beispielsweise wird an mit Malachitgrün, Kristallviolett oder Thionin gefärbten polykristallinen TlBr-Schichten eine starke optische Sensibilisierung des Kristallphotoeffekts durch Einwirkung von Brom beobachtet, die bei der Desorption wieder zurückgeht (70).

$\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$  oder  $\text{H}_2\text{O}$  bleiben im Gegensatz zu den elektronenaffinen Verbindungen ohne merklichen Einfluß auf die sensibilisierte Photoleitfähigkeit (205).

### 8. Supersensibilisierung.

Die Photoleitfähigkeit spektral sensibilisierter Halbleiter kann ähnlich wie die photographische Empfindlichkeit durch Zusatz eines Supersensibilisators im Spektralbereich des Farbstoffs stark erhöht werden.

Der Effekt wurde vor allem an den Silberhalogeniden - s. Abschnitt I.4.B.c. - und am ZnO untersucht. Zwei am ZnO erhaltene Ergebnisse sind dabei hervorzuheben:

1. Entsprechend dem Supersensibilisierungseffekt photographischer Emulsionen kann eine starke Erhöhung der sensibilisierten Photoleitfähigkeit durch Mischung zweier Farbstoffe - z.B. mit der Kombination 1,1'-Diäthyl-2,2'-Chinocyaninjodid + 3 Äthyl-2-(p-dimethylaminostyrol)benzthiazoljodid - erreicht werden (205).

2. Durch Zusammenwirken von Elektronenakzeptoren (p-Chloranil, Phthalsäureanhydrid u.a.) und auf mikrokristallinem ZnO adsorbierten Sensibilisatorfarbstoffen (Rose bengale u.a.) nimmt die Photoleitfähigkeit des ZnO im Spektralbereich der ZnO-Eigenabsorption und der Farbstoffabsorption stark zu (211, 212). Es liegt nahe, diesen Effekt der Supersensibilisierung mit den bei Einwirkung von elektronenaffinen Gasen beobachteten Änderungen der sensibilisierten Photoleitfähigkeit in Verbindung zu bringen. Hervorzuheben ist vor allem, daß der Supersensibilisator erst beim Vorhandensein des Farbstoffs wirksam wird, also mit den Farbstoffmolekülen in irgendeiner für die Energieübertragung günstigen Weise reagieren muß. In einem späteren Abschnitt wird im Zusammenhang mit den Dotierungseffekten der Farbstoffe gezeigt, daß man über diese Reaktion bereits gut unterrichtet ist.

### Fluoreszenzlöschung.

Im Abschnitt I.2.H. wurde bereits auf die mit der sensibilisierten Photolyse der Silberhalogenide verbundene Abnahme der Fluoreszenzausbeute der Sensibilisatoren hingewiesen. Derselbe Effekt wird auch beobachtet, wenn der Farbstoff an einem spektral sensibilisierbaren Photohalbleiter - AgBr, AgJ, TlBr, TlJ, ZnO, PbO (70, 72, 73, 213) - adsorbiert wird. Die Fluoreszenzlöschung unterbleibt aber bei der Adsorption an Verbindungen wie MgO, BaO, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> u.a., die nicht photochemisch verändert werden bzw. keine lichtelektrischen Effekte aufweisen. Aus diesen Beobachtungen ist ableitbar, daß der unter Fluoreszenzemission mögliche Rückgang des im adsorbierten Farbstoff

angeregten Elektrons unterbleibt, wenn im Substrat als Folge eines Elektronenübergangs oder aufgrund einer direkten Energieübertragung eine photochemische Umsetzung bzw. ein photoelektrischer Effekt ausgelöst wird. Da die Fluoreszenzstrahlung innerhalb von  $10^{-9}$  Sekunden emittiert wird, folgt aus der Fluoreszenzlöschung auch, daß die Sensibilisierungsreaktion in weniger als  $10^{-9}$  Sekunden abläuft.

#### C. Photoinduzierte EPR-Signale.

An mit Farbstoffen sensibilisiertem AgBr (214 - 216) und ZnO (217) entstehen bei Belichtung (im Spektralgebiet der Farbstoffabsorption) scharfe paramagnetische Resonanzabsorptionslinien, z.B. am AgBr eine Singulett-EPR-Linie.

Entweder können diese EPR-Signale als Hinweis auf evtl. durch einen Elektronenübergang während der Sensibilisierungsreaktion gebildete Farbstoffradikale angesehen werden, oder sie sind auf die während der photolytischen Reaktion bzw. während des Desorptionsvorgangs freigesetzten Brom- bzw. Sauerstoffmoleküle zurückzuführen.

Von TERENCE u.a. (164, 216) wurde für AgBr die zweite Möglichkeit als wahrscheinlicher angesehen, da die EPR-Linie auch bei Belichtung im AgBr-eigenabsorptionsgebiet wahrnehmbar und auch an Farbstoffen bei Zugabe von Brom beobachtbar ist. Zur Festigung dieser Annahme erscheinen aber noch weitere EPR-Untersuchungen erforderlich.

#### D. Spektrale Sensibilisierung der Photoleitfähigkeit organischer Halbleiter.

Da die Leitfähigkeit organischer Festkörper meist auch auf die Bildung und Wanderung elektronischer Ladungsträger zurückgeht - vgl. z.B. (51, 218) -, läßt sich die Photoleitfähigkeit dieser Photohalbleiter ebenfalls durch organische Sensibilisierungsfarbstoffe spektral sensibilisieren.

Durch diesen Effekt wird einmal das Untersuchungsmaterial über die spektrale Sensibilisierungsreaktion erweitert und manche

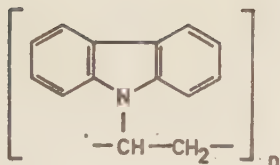
der an anorganischen halbleitenden Stoffen beobachteten Gesetzmäßigkeiten ergänzt und bestätigt. Zum anderen gibt der Effekt aber vor allem die Möglichkeit, die für die elektrophotographische Bildaufzeichnung gut geeigneten, jedoch häufig nur im UV-Gebiet absorbierenden organischen Photohalbleiter auch im sichtbaren Spektralbereich anzuwenden. Auf folgende Tatsachen sei besonders hingewiesen:

1. Die verschiedenen Klassen der organischen Photohalbleiter (Kohlenwasserstoffe, Charge-Transfer-Komplexe und Hochpolymere) können durch eine Farbstoffzugabe spektral sensibilisiert werden. Tabelle 3 enthält einige Beispiele. Zu beachten ist, daß die meisten Ergebnisse bisher nur in Patenten festgehalten sind.

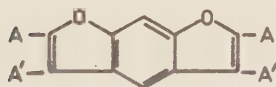
Tabelle 3

| Organischer Halbleiter                        | Typ | Sensibilisierungsfarbstoff | Literatur     |
|-----------------------------------------------|-----|----------------------------|---------------|
| Anthracen                                     | p   | Rhodamin B                 | (219-221)     |
| Cu-Phenylacetylid                             | p   | Pinacyanol                 | (164,222)     |
| Poly-Acetylen                                 | p   | Mg-Phthalocyanin           | (164,222)     |
| Gelatine                                      |     | Eosin                      | (223)         |
| Sulphydryl-Protein-Komplex                    |     |                            | (224)         |
| Poly-N-vinyl-carbazol*                        | p   | Rose bengale               | (225,226,227) |
| Poly-N-vinyl-carbazol + Dotierungsmittel      | p,n | Methylviolett              | (228)         |
| Thiadiazole                                   |     |                            | (229)         |
| Organisches elektrophotographische Material** |     | Rhodamin B                 | (230)         |
| Proteine                                      |     | Fluorescein                | (231)         |

Formeln: \*



\*\*



A, A': Ph, MeOPh,  
Me<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

2. Zur Sensibilisierung der organischen Photohalbleiter können dieselben Farbstoffe wie im Fall der anorganischen Halbleiter verwendet werden. Das heißt, anionische, kationische und neutrale Farbstoffe (Erythrosin, Eosin, Rose bengale; Pinacyanol, Methylenblau, Rhodamin B; Chlorophyll, Mg-Phthalocyanin u.a.) des n- und p-Leitungstyps.

3. Die Sensibilisierungsfähigkeit hängt stark von der Adsorption der Farbstoffe ab (222). Dabei sensibilisieren die Farbstoffe sowohl bei einer Anlagerung in aggregierter Form, als auch bei einer unimolekularen Adsorption.

4. Der Sensibilisierungseffekt wurde bisher vor allem an p-leitenden organischen Photohalbleitern untersucht. D.h., die Sensibilisierungsreaktion dieser Photoleiter kann nicht auf einen Elektronenübergang vom Farbstoff zum Substrat zurückgeführt werden, sondern in Analogie zu p-leitendem Thalliumhalogenid auf eine Erhöhung der Defektelektronenkonzentration im Photoleiter.

Bei den n-leitenden sensibilisierten organischen Photoleitern wird jedoch durch die Sensibilisierungsreaktion die Elektronenkonzentration im Halbleiter erhöht.

Zusammenfassend weisen diese Untersuchungen an den organischen Photohalbleitern somit auch darauf hin, daß durch die Farbstoffsensibilisierung bei Einstrahlung in den Spektralbereich

der Farbstoffabsorption je nach Leitungstyp die Defektelektronen- oder Elektronenkonzentration der Photohalbleiter erhöht wird.

## II. Zur Frage von Energie- und Elektronenübertragung bei der spektralen Sensibilisierung.

Obwohl seit Entdeckung der spektralen Sensibilisierung des photographischen Prozesses eine Reihe von Theorien zur Erklärung des Energieübertragungsmechanismus ausgearbeitet wurden, blieb der Mechanismus praktisch bis heute ein ungeklärtes Problem.

Ursprünglich diskutierte man die Bildung einer lichtempfindlichen Verbindung aus dem Farbstoff und dem Silberhalogenid, die bei Belichtung in der Farbstoffabsorptionsbande in ein Silberatom und einen Farbstoffrest zerfallen sollte (25, 232). Sicher sind verschiedene Farbstoff-Silber-Verbindungen, die sich in der genannten Weise zersetzen, bekannt. Aber der von EGGERT, NODDACK u.a. festgestellte Befund - siehe Abschnitt I.2.B. -, demzufolge ein Farbstoffmolekül die Fähigkeit zur Bildung von 100 und mehr Silberatomen besitzt, ehe durch Oxydation oder sonstige Zerstörung des Farbstoffs eine Ermüdung der Schicht eintritt, spricht eindeutig gegen diese chemische Theorie.

Auch die Annahme, eine kurzwellige Fluoreszenzstrahlung sei für die Sensibilisierung verantwortlich (233), ist nicht richtig, zumal eine (kurzwellige) antistokesche Strahlung nur in wenigen Fällen bekannt ist.

Eine Quantensummutation durch den Farbstoff und eine hierauf erfolgende Abgabe von Doppelquanten (234) steht im Widerspruch zur Intensitätsabhängigkeit der photographischen Wirkung (84).

In der Hauptsache werden zur Zeit nur noch folgende beide Hypothesen diskutiert: Einmal die Übertragung der Energie als solche in der Art eines Resonanzvorgangs, und zum anderen die Möglichkeit eines direkten Elektronenübergangs vom Farbstoff zum Silberhalogenid. Beiden Theorien ist gemeinsam, daß am Schluß jeder Elementarreaktion ein Ag-Atom erscheint und somit ein  $\text{Ag}^+$ -Ion irgendwie ein Elektron erhalten haben muß. Nach der

erstgenannten Theorie stammt dieses Elektron von einem Bromid-Ion, während die letztgenannte elektronische Theorie einen Elektronenübergang vom Farbstoff zum Silberhalogenid annimmt.

Wie die im vorhergehenden Kapitel erörterten Gesetzmäßigkeiten und Zusammenhänge zeigten, kann der spektrale Sensibilisierungsmechanismus nicht auf die Frage der Elektronenbildung im sensibilisierten Substrat beschränkt bleiben. Der Mechanismus muß erklären, wie die im Farbstoff absorbierte Strahlungsenergie im lichtempfindlichen System je nach dessen Leitungsmechanismus Elektronen oder Defektelektronen bildet. Die Bildung dieser elektronischen Ladungsträger stellt ja letztlich den - durch Photoleitungsmessungen direkt beobachtbaren - Primärschritt dar, an den sich dann in lichtempfindlichen Systemen photochemische Reaktionen anschließen.

### 1. Resonanztheorie.

Diese vor allem von TERENIN, AKIMOV und PUTZEIKO (164, 168, 176) diskutierte Theorie betrachtet die spektrale Sensibilisierung als einen Resonanzvorgang, bei dem die vom Farbstoff absorbierte Energie auf fehlgeordnete Halogenidionen und andere von Elektronen besetzte Fehlstellen übergeht, die hierdurch die Fähigkeit erlangen, Elektronen ans Silberhalogenid-Leitungsband abzugeben. Nach dieser Theorie wäre somit der Primärvorgang der Sensibilisierung als ein strahlungsloser Energieübertragungsprozess aufzufassen, der durch die Fernkoppelung der elektronischen Oszillatoren der organischen Farbstoffmoleküle mit den Elektronenoszillatoren in der Halbleiteroberfläche zustandekommt. Die Quantenausbeute der Energieübertragung würde hierbei von der Stärke der Kopplung dieser Oszillatoren abhängen.

Der Vorgang, den Abbildung 5 schematisch zeigt, ist wie folgt vereinfacht zu formulieren:

1.  $F + h\nu = F^*$
2.  $F^* + Br^- = F + Br + \ominus$
3.  $Ag^+ + \ominus = Ag$

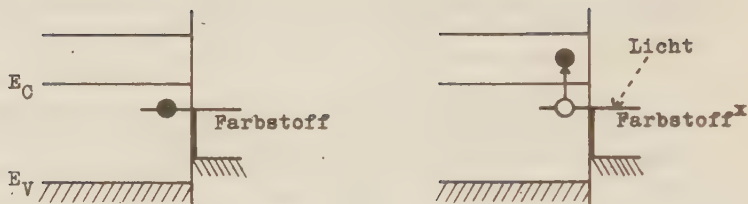


Abb. 5

Schematische Darstellung des Resonanzmechanismus der spektralen Sensibilisierung.

Man erkennt, daß der Farbstoff bei Gültigkeit dieses Mechanismus keine Ladungsänderung erfährt, da die Energieverschiebung nur innerhalb der Farbstoff-Bromid-Einheit (235) erfolgt. Die Aufgabe des Sensibilisators besteht allein darin, die geringe Elektronen-Übergangswahrscheinlichkeit der fehlgeordneten, für die schwache Rotempfindlichkeit mit verantwortlichen Bromidionen zu erhöhen (236, 237).

#### A. Argumente für den Resonanzmechanismus.

##### a. Fehlstellen.

Als ein Hinweis für die Möglichkeit des Resonanzmechanismus läßt sich anführen, daß im Silberhalogenid mit dem Vorhandensein fehlgeordneter Halogenidionen und anderer Fehlstellen zu rechnen ist, von denen aus Elektronen durch Resonanz ins Silberhalogenidleitungsband angeregt werden können. Die langwellige Ausläuferabsorption spricht dafür.

TERENIN u.a. (70, 168, 178) sehen darüberhinaus in der die Sensibilisierung fördernden Wirkung adsorbierter elektronegativer Gase ( $\text{Br}_2$ ,  $\text{J}_2$ ) ein weiteres Argument für den genannten Mechanismus. Die Autoren nehmen dabei an, daß bei der Lichtabsorption im Farbstoff durch Resonanz ein Elektron aus dem Silberhalogenid-Valenzband zum Akzeptormolekül übergeht, von wo es dann

durch weitere Anregung ins AgBr-Leitungsband gelangt.

### b. Strahlungsloser Übergang.

Die Tatsache, daß in verschiedenen Systemen Energie strahlungslos von einem angeregten Molekül auf ein anderes übertragen werden kann, dürfte heute als gesichert gelten. Eine Reihe von Fluoreszenzuntersuchungen stehen mit einem derartigen Energieübertragungsprozess im Einklang.

Beispielsweise zählen hierzu die Untersuchungen einer sensibilisierten Fluoreszenz an mit aromatischen Kohlenwasserstoffen dotierten Molekulkristallen (238 - 241), Beobachtungen der Fluoreszenzlöschung von in zähen Medien gelösten fluoreszierenden Stoffen (41, 241, 242) oder Messungen der Löschung der Fluoreszenz von Anthracen- oder Naphthalinkristallen bei Einlagerung von Fremdmolekülspuren (243 - 246).

Als direkter Beweis für die Möglichkeit einer strahlungslosen Energieübertragung sind die Versuche von KUHN u.a. (247 - 249) anzusehen, bei denen eine Farbstoffschicht eine zweite absorbierende Schicht zur Fluoreszenz anregt, obwohl beide durch dünne Bariumstearatschichten getrennt sind. Bei Verwendung von Farbstoffpaaren, die die für den strahlungslosen Übergang erforderliche Voraussetzung erfüllen, daß das Fluoreszenzmaximum des Sensibilisators etwa an derselben Stelle liegt wie das Absorptionsmaximum des energieaufnehmenden Akzeptors (41, 242), wurde dabei eine Energieübertragung bis zu einer Entfernung von maximal  $d_0 = 300 \text{ \AA}$  beobachtet. Die strahlungslose Energieübertragung konnte bei diesen Versuchen nicht nur am Auftreten der Fluoreszenz des Akzeptors, sondern auch aus dessen Zersetzung - die allein auf die Strahlungsabsorption im Sensibilisator zurückgeht - oder im Falle eines nichtfluoreszierenden Akzeptors, auch auf indirektem Wege aus der Fluoreszenzlöschung des Sensibilisators erkannt werden (249).

Bemerkenswerterweise stimmen die von KUHN und Mitarbeitern gemessenen Abstände, über die eine strahlungslose Energieübertragung von einem angeregten Molekül S zu einem Akzeptor A erfolgt, mit den nach der FÖRSTERSchen Theorie (41, 242, 250 - 252) zu erwartenden Werten überein. Da die FÖRSTERSche Theorie die Wanderung der Anregungsenergie auf eine strahlungslose direkte

elektrodynamische Wechselwirkung (Resonanz) zwischen den primär angeregten Molekülen (Oszillatoren S) und den Nachbarmolekülen (Oszillatoren A) zurückführt, muß aufgrund des KJHLSCHEN Beweises die Möglichkeit des strahlungslosen Energieübergangs vom photographischen Sensibilisator auf die Halbleiteroberfläche in die Diskussion einbezogen werden.

### c. Lage der Energieniveaus.

Ein weiterer Grund für die Annahme des Resonanzmechanismus geht auf Berechnungen und Messungen von COULSON, AKIMOV u.a. (253, 70, 168) zurück, denenzufolge das Farbstoffanregungsniveau etwa 4 bis 6 eV unter der Ionisierungsgrenze, also unter dem (etwa 3,5 eV von der Ionisierungsgrenze entfernten) AgBr-Leitungsband liegen sollte. Ein Elektronenübergang, der die Lage des AgBr-Leitungsbandes unter dem des Farbstoffanregungsbandes voraussetzt, war deshalb unwahrscheinlich.

Auch die von MITCHELL (254) diskutierte Zwei-Elektronen-Theorie konnte keine Erklärung für den Elektronenübergang geben, da sie zu hypothetisch war. Nach dieser Theorie sollten die Farbstoffmoleküle bei der Lichtabsorption infolge der Elektronenaufnahme aus fehlgeordneten  $\text{Br}^-$ -Ionen negativ aufgeladen und dadurch die Energieniveaus soweit angehoben werden, daß ein Elektronenübergang vom Farbstoff zu den im AgBr liegenden Akzeptoren und von diesen durch thermische Anregung ins AgBr-Leitungsband möglich schien.

## B. Argumente gegen den Resonanzmechanismus.

### a. Einfluß der Fehlstellen.

Mit dem Vorhandensein von Fehlordnungen, die durch Einbau von Fremdatomen, durch thermische Übergänge innerhalb des Gitters (z.B. Frenkel-Fehlordnung) oder durch verschiedene, von der Bildungsweise der Kristalle (besonders bei polykristallinen Pulvern und Schichten) abhängige Baufehler entstehen, kann in den Silberhalogenidemulsionen sicher gerechnet werden; vgl. hierzu noch (84, 136, 214, 255 - 259).

Den Hypothesen, die das Vorhandensein energiereicher Bromidionen (Elektronendonatoren) an Kristallversetzungen, an der Kornoberfläche und anderen Stellen annehmen und die außerdem den Einfluß adsorbierter Bromatome (Elektronenakzeptoren) diskutieren (200), soll deshalb auch nicht widersprochen werden. Gegen die im Sinne der Resonanztheorie postulierte Wirkung dieser Fehlstellen läßt sich aber folgendes einwenden:

1. Die Wahrscheinlichkeit des strahlungslosen Energieübergangs und damit der Sensibilisierungswirkung müßte durch den Einbau zusätzlicher Fehlstellen, die als Elektronendonatoren wirken, gemäß Gleichung 1 (s. nächsten Abschnitt) zunehmen. Die von CARROLL u.a. (81, 82) beobachtete Unabhängigkeit der Sensibilisierungsreaktion von der chemischen Sensibilisierung - s. Abschnitt I.2.K. - zeigt, daß dies aber nicht der Fall ist. Auch der von TEREŠIN u.a. - s. Abschnitt I.4.B.c.2. - festgestellte Einfluß adsorbierter Gase und Dämpfe (wie z.B. Brom) löst diesen Widerspruch nicht.

2. Die Wirkung adsorbierter Bromakzeptoren würde nach der Resonanzhypothese darin bestehen, daß durch die strahlungslose Energieübertragung zuerst ein Elektron aus dem Silberhalogenid-Valenzband in den Akzeptorterm angeregt wird. Erst nach Absorption eines zweiten Lichtquants durch den Farbstoff könnte dann der den photographischen Primärprozess einleitende Elektronenübergang vom negativ geladenen "Akzeptor" ins AgBr-Leitungsband erfolgen. Der spektrale Sensibilisierungseffekt müßte somit einen 2-Quanten-Prozess darstellen (200).

Ein 2-Quanten-Prozess wird aber durch verschiedene Beobachtungen ausgeschlossen: Einmal durch die Tatsache, daß in einigen Fällen für die spektrale Sensibilisierung eine Quantenausbeute in der Größenordnung von 1 gemessen wurde (68, 260). Zum anderen, daß die Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz im Gebiet der Farbstoffabsorption mit den im Spektralbereich der AgBr-Eigenabsorption übereinstimmen (261).

D.h., die beobachtete Wirkung der Fehlstellen ist mit der Resonanztheorie der Sensibilisierung nicht in Einklang zu bringen.

## b. Das Problem des strahlungslosen Energieübergangs.

Bei der Diskussion der Resonanztheorie der spektralen Sensibilisierung kann vorausgesetzt werden, daß für die Berechnung der Wahrscheinlichkeit des strahlungslosen Energieübergangs von der Farbstoffschicht zu den fehlgeordneten Bromidionen dieselben Beziehungen anwendbar sind, die von FÖRSTER, KUHN u.a. (252, 248) allgemein für strahlungslose Energieübergänge abgeleitet wurden.

Aus Gleichung 1 geht hervor, daß die Wahrscheinlichkeit  $N_{F \rightarrow St} dt$  für die im Zeitintervall  $dt$  erfolgende Abgabe der Anregungsenergie des angeregten Farbstoffmoleküls  $F$  an die Störstellen  $St$  ( $Br^-$  u.a.) stark vom Abstand  $d$  zwischen Farbstoff und Störstelle abhängt:

$$N_{F \rightarrow St} dt = (6 \cdot \gamma \cdot C \frac{1}{d^4}) dt \quad (1)$$

In dieser Gleichung bedeuten:  $6$  die Zahl der die Energie aufnehmenden Störstellen je Flächeneinheit,  $\gamma = \frac{\pi}{3}$  (im Fall der räumlich statistischen Richtungsverteilung der  $F$ -Oszillatoren und  $St$ -Oszillatoren) und

$$C = \text{const} \cdot \frac{c^4}{N_L \cdot \tau_s^* n^4} \int_0^\infty f_F(\nu) \mathcal{E}_{St}(\nu) \frac{d\nu}{\nu^4}$$

wobei  $c$  die Lichtgeschwindigkeit ist,  $N_L$  die LOSCHMIDTsche Zahl,  $\tau_s^*$  die natürliche mittlere Fluoreszenzabklingdauer von  $F$ ,  $n$  der Brechungsindex des Zwischenmediums,  $f_F$  die gemäß  $\int_0^\infty f_F d\nu = 1$  normierte Verteilungsfunktion des Quantenspektrums der Fluoreszenz von  $F$ ,  $\mathcal{E}_{St}$  der molare dekadische Extinktionskoeffizient von  $St$  und  $\nu$  die Frequenz des Lichts.

Da die Wahrscheinlichkeit für die in einem Zeitintervall  $dt$  in anderer Weise als durch strahlungslosen Übergang erfolgende Abgabe der Anregungsenergie der Sensibilisatorfarbstoffe - z.B. durch Eigenfluoreszenz - ist

$$N_{F \rightarrow St} dt = (\frac{1}{\tau_s}) dt \quad (2)$$

(wobei  $\tau_s$  die wahre mittlere Fluoreszenzabklingdauer des nichtadsorbierten Farbstoffs darstellt), gilt für die Schichtdicke im Falle, daß die strahlungslose Übertragung und die Eigenfluoreszenz gleich wahrscheinlich sind ( $d=d_0\lambda$ ):

$$d_0 = \sqrt[4]{\sigma \cdot \gamma \cdot C \cdot \tau_s} \quad (3)$$

Von KUHN u.a. (247, 248) wurde an geeigneten Systemen, die aus zwei zwischen mehrmolekularen Ba-Stearatschichten liegenden fluoreszenzfähigen Farbstoffschichten aufgebaut waren, nachgewiesen, daß bei einem Abstand  $d=300 \text{ \AA}$  die Fluoreszenzbande des Sensibilisators etwa halb so groß war wie bei größeren Abständen (d.h.  $d_0=300 \text{ \AA}$ ).

Eine völlige Löschung der Fluoreszenz des Sensibilisators, wie sie an den sensibilisierten anorganischen Systemen beobachtet wird (vgl. Abschnitt I.2.H.), zeigt sich jedoch erst bei einem Abstand  $d=50 \text{ \AA}$ . Bei einem Abstand  $d > 500 \text{ \AA}$  fehlt dagegen jeder Hinweis für eine strahlungslose Energieübertragung.

Ohne Zweifel erscheint eine Übernahme dieser an Modellsystemen erhaltenen Meßwerte, bei denen die Störstellen-Oszillatoren durch Farbstoff-Oszillatoren ersetzt sind, etwas problematisch. Beispielsweise fehlen Angaben über  $\sigma$  und  $\epsilon_{St}$  (und damit  $C$ ) der Störstellen-Oszillatoren. Die Untersuchungen beweisen aber, daß eine quantitative strahlungslose Energieübertragung bis zu Entfernungen von  $50 \text{ \AA}$  und mit geringerer Ausbeute bis zu etwa  $300 - 500 \text{ \AA}$  möglich ist.

Wie läßt sich dieser Befund mit den Eigenschaften der spektral sensibilisierten photographischen Schichten in Einklang bringen?

1. Da die Grenze des strahlungslosen Energieübergangs im besten Fall bei einem Abstand von  $d_{\text{grenz}} \leq 5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$  liegt, können Messungen, die eine spektrale Sensibilisierung noch mit  $1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$  dicken Sensibilisatorschichten zeigen (s. Abschnitt I.2.D.), durch die Resonanzhypothese nicht erklärt werden.

2. Die Beobachtung, daß noch über 50 Å dicke isolierende Schichten hinweg eine Farbstoffschicht durch strahlungslose Übertragung der absorbierten Energie eines Sensibilisators zur Fluoreszenz angeregt werden kann, läßt eine Unabhängigkeit der Sensibilisierungswirkung von der Anlagerungsart des Sensibilisators erwarten. Die in den Abschnitten I.1.B. und I.2.F. diskutierten Effekte sensibilisierter Schichten weisen aber darauf hin, daß für den Sensibilisierungseffekt gerade ein Kontakt des Farbstoffs mit dem Silberhalogenidkorn entscheidend ist. Jeder Einfluß, sei er durch die Konstitution des Farbstoffs oder durch zusätzliche, stärker adsorbierte Moleküle bedingt, schwächt bzw. hebt die Sensibilisierungsfähigkeit eines Farbstoffs auf.

Da aber nach der Theorie des strahlungslosen Energieübergangs die Sensibilisatormoleküle weitgehend unabhängig von ihrer Orientierung die Anregungsenergie mindestens über eine Entfernung von 50 Å hinweg an die statistisch verteilten Störstellen weitergeben sollten, muß aus dem Verhalten der sensibilisierten photographischen Schichten geschlossen werden, daß die Energieübertragung bei der photographischen Sensibilisierungsreaktion nach einem anderen Mechanismus erfolgt. Hierauf weisen auch die jüngsten Untersuchungen von KUHN, NELSON, SCHÄFER u.a. (261a) hin, die eine völlige Aufhebung der spektralen Sensibilisierung bei Einlagerung einer monomolekularen Bariumstearatschicht zwischen Farbstoff und Photoleiter (CuS) erkennen ließen.

3. Wenn auch die Abnahme der Sensibilisierungswirkung mit zunehmender Schichtdicke gemäß Gleichung 1 nach der Theorie der strahlungslosen Energieübertragung eine Deutung finden könnte, so bleibt das Problem des Übergangs in einen - nicht auf Filterwirkung zurückgehenden - Desensibilisierungseffekt im Fall dicker Schichten ungeklärt. Ebenfalls kann die Theorie des strahlungslosen Energieübergangs keine Antwort auf den durch bestimmte Farbstoffe hervorgerufenen Desensibilisierungseffekt - s. Abschnitt I.3.A. - geben.

#### c. Zur Lage der Energieniveaus.

Die von COULSON u.a. berechnete Lage des Farbstoffanregungs-

niveaus ( $7 \text{ eV} - h\nu_{\max}$ ), die einen Elektronenübergang vom Farbstoff zum Silberhalogenid auszuschließen scheint, entspricht nicht den wirklichen Energieverhältnissen der Farbstoffe; vgl. Abschnitt III.4. Es sei in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, daß nach der SCHIEBEL'schen REGEL (262 - 264) bei den Farbstoffen das erste Anregungssingulettniveau etwa  $3,4 \text{ eV}$  unter der Ionisierungsgrenze angenommen werden kann.

Das heißt, aus energetischen Gründen ergibt sich keine Notwendigkeit für die Diskussion der Resonanztheorie (265, 51).

## 2. Elektronische Theorie der Sensibilisierung.

Im Gegensatz zur Resonanzhypothese, bei der das für die Reduktion des  $\text{Ag}^+$ -Ions verantwortliche Elektron aus den energetisch begünstigten Bromidstellen des Korns stammt, nimmt die elektronische Theorie einen Elektronenübergang vom Farbstoff zum  $\text{AgBr}$  an; vgl. Abbildung 6.

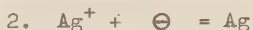
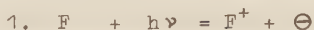


Abb. 6

Schematische Darstellung des Elektronenübertragungsmechanismus der spektralen Sensibilisierung.

Während der Resonanzvorgang - wenn man von langen Belichtungen absieht, bei denen sich das gebildete Brom störend auswirken kann - ohne besonderen Regenerationsschritt auskommt, setzt der elektronische Mechanismus aufgrund der mehrmaligen Reaktionsfähigkeit der Farbstoffmoleküle (s. Abschnitt I.2.B.) einen Ladungsausgleich des Farbstoffs durch eine Elektronen-

rückkehr vom AgBr voraus. Folgendes Schema steht deshalb zur Diskussion (265, 266, 267)



Der elektronische Sensibilisierungsmechanismus wurde zuerst von GURNEY und MOTT (4, 134) postuliert, in späteren Jahren von diesen und anderen Autoren aber als unwahrscheinlich angesehen (83, 132, 235, 268, 269). Einmal schien ein Elektronenübergang vom Farbstoff zum Silberhalogenid aufgrund einer zu großen Ionisierungsenergie des Sensibilisators unwahrscheinlich. Zum anderen wurde für die Gültigkeit der Hypothese die Bildung und Wanderung von Photoelektronen im reinen sensibilisierenden Farbstoff vorausgesetzt, ein Effekt, dessen Nachweis zum Zeitpunkt der Ablehnung der Elektronenübertragungshypothese ebenfalls ausstand (68, 270).

Aufgrund neuerer experimenteller Befunde können diese Gegenargumente aber nicht mehr aufrechterhalten bleiben, so daß der von GURNEY und MOTT vorgeschlagene Mechanismus durchaus als Hypothese der Energieübertragungsreaktion sensibilisierter photographischer Schichten diskutierbar erscheint. Folgende Teilreaktionen sind dabei entsprechend der ursprünglichen Elektronenübertragungsreaktion herauszustellen:

1. Bildung eines Photoelektrons (und Defektelektrons) im Farbstoff durch einen  $\pi\pi^*$ -Übergang bei Belichtung in der Absorptionsbande des Farbstoffs.
2. Wanderung der Anregungsenergie über mehrere Farbstoffmoleküle, ein Vorgang, dem gerade beim Vorliegen von polymer adsorbierten Farbstoffen Bedeutung zukommt.
3. Übergang des Photoelektrons aus dem Anregungsniveau bzw. Leitungsband des Farbstoffs ins AgBr-Leitungsband.
4. Rückkehr eines Elektrons vom AgBr zum Farbstoff.

Man erkennt, daß bei diesem Mechanismus der Sensibilisator in den Ablauf des eigentlichen photographischen Primärprozesses selbst nicht eingreift. Der Farbstoff hat allein die Aufgabe, das im Falle der unsensibilisierten Schicht durch Eigenabsorption ins AgBr-Leitungsband gebrachte Elektron zu stellen (31, 98, 271 - 274). Inwieweit die Bildung eines Defektelektrons im AgBr-Valenzband im Anschluß an eine Elektronenabgabe aus fehlgeordneten Bromidionen des AgBr, die evtl. bei der Regeneration des Farbstoffs mitwirken, diskutierbar ist, steht dahin.

Bei Diskussion dieses Mechanismus darf man nicht übersehen, daß die Möglichkeit der direkten Sensibilisierung p-leitender Halbleiter nicht erklärt wird. Der Mechanismus gibt Antwort auf die Frage der Bildung der Elektronen im Leitungsband der Silberhalogenide und Halbleiter, berücksichtigt aber nicht, daß im sensibilisierbaren p-Leiter vor allem die Konzentration der Defektelektronen bei Belichtung des Sensibilisators zunimmt. Darüberhinaus läßt die elektronische Sensibilisierungstheorie in ihrer ursprünglichen einfachen Fassung die Frage der Desensibilisierung oder Supersensibilisierung unbeantwortet, und deutet auch nicht an, warum z.B. photographische Desensibilisatoren lichtelektrische Effekte verschiedener Photoleiter sensibilisieren können.

Das heißt, der Elektronenübertragungsmechanismus muß eine Ergänzung erfahren, wenn er die experimentellen Befunde der photographischen Sensibilisierung und Desensibilisierung und der eng damit verbundenen Sensibilisierung photoelektrischer Effekte der p- und n-Leiter erklären will.

### 3. Anmerkung zur Frage: Resonanz- oder Elektronenübertragungsreaktion.

Die gegenwärtig diskutierten beiden Sensibilisierungsmechanismen unterscheiden sich praktisch nur darin, daß das ins Silberhalo-

genid-Leitungsband gebrachte Elektron entweder aus dem Farbstoff oder aus dem Silberhalogenidkorn stammt. Wenn sich auch die Elektronen des Farbstoffs von denen des Halbleiters experimentell nicht unterscheiden lassen, so darf dies doch nicht dazu führen, die Frage nach dem Mechanismus der Elektronenüberführung als nicht klärbar zurückstellen zu wollen (275).

Die praktischen Probleme der Sensibilisierung verlangen eine Klärung der Frage, da sich hieraus eventuelle Schlüsse auf die Anwendbarkeit verschiedener Farbstoffe für die spektrale Sensibilisierung ableiten lassen: Beispielsweise müßte für die Sensibilisierung elektrophotographisch interessierender Halbleitermaterialien bei Gültigkeit der Resonanzhypothese eine andere Auswahl an geeigneten Farbstoffen getroffen werden als im Fall der Elektronenübertragungsreaktion, die z.B. einen engen Kontakt zwischen Halbleiter und Farbstoff für die Sensibilisierung voraussetzt. Eine theoretische Erfassung des mit der Sensibilisierung verbundenen Supersensibilisierungsmechanismus könnte dazu führen, diese Reaktion in größerem Maß als bisher für die Erhöhung der Ausbeute spektral sensibilisierter Systeme - z.B. im ultraroten Spektralbereich - heranzuziehen. Die Vorhersage der Sensibilisierungs- oder Desensibilisierungsfähigkeit eines Farbstoffs ohne lange empirische Versuche verlangt ebenfalls eine Kenntnis des Sensibilisierungsmechanismus.

### III. Zur Elektronenübertragungstheorie der spektralen Sensibilisierung.

#### 1. Elektronenübergangswahrscheinlichkeit zwischen Farbstoff und Halbleiter.

Die Diskussion der elektronischen Theorie der Sensibilisierung setzt die Klärung der Frage voraus, inwieweit auch beim Vorhandensein eines Potentialwalls zwischen AgBr und Farbstoff (235) ein Elektronenübergang vom Farbstoff zum AgBr möglich ist. Eine Abschätzung nach der Theorie des Tunneleffekts, der allgemein den Durchtritt von Elektronen durch Potentialschwellen beschreibt - vgl. (51, 71, 275, 276) -, bringt folgendes

Ergebnis:

Geschwindigkeitskonstante des Tunnelübergangs  $k_T$ :

Die Geschwindigkeitskonstante  $k_T$  für den Tunnelübergang eines Elektrons durch einen zwischen Farbstoff und AgBr liegenden - vereinfacht gemäß Abb. 7 rechteckig angenommenen - Potentialwall läßt sich durch das Produkt aus dem Durchlässigkeitskoeffizienten  $D$  und der Stoßzahl  $z$  angeben:

$$k_T = D \cdot z \quad (4)$$

Für den Durchlässigkeitskoeffizienten  $D$  gilt dabei (71, 276):

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{2}{h} \sqrt{2m(U-E)} \cdot \ell} \quad (5)$$

In Gl. 5 bedeuten:  $D_0$  einen Proportionalitätsfaktor in der Größenordnung von 1 nach (71, 276);  $h = 6,626 \cdot 10^{-27}$  (erg · sec);  $m_e = 0,9107 \cdot 10^{-27}$  g (die Elektronenmasse);  $U$  abgeschätzte Schwellenenergie des Potentialwalls ( $\approx 2$  eV);  $E$  thermische Energie des Elektrons ( $\approx 0,1$  [eV]) nach (71);  $\ell$  Länge des Potentialwalls, der dem Abstand zwischen adsorbiertem Farbstoff und Silberhalogenid entspricht und der nach SCHEIBE und DÜRR (71) etwa  $3,4 \text{ \AA}$  beträgt.

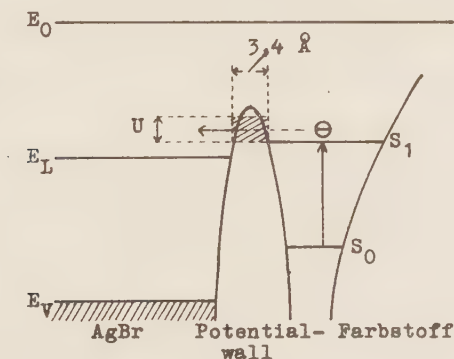


Abb. 7

Schematische Darstellung des Potentialwalls zwischen Silberhalogenid und Farbstoff.

Mit den angegebenen Werten folgt für den Durchlässigkeitskoeffizient ein Zahlenwert von  $D \approx 10^{-3}$  bis  $10^{-2}$ .

Die Stoßzahl  $z$  des im Farbstoffterm  $S_1$  angeregten Elektrons ergibt sich nach Gleichung 6:

$$z = \frac{v}{s} \quad (6)$$

wobei  $v$  die formale, räumliche Geschwindigkeit des im Anregungsniveau befindlichen Elektrons und  $s$  die Länge der konjugierten Kette eines Farbstoffmoleküls (Elektronenweglänge) darstellt. Da der Elektronenimpuls

$$\Delta p = m \cdot v \quad (7)$$

und außerdem

$$\Delta p \cdot s = \frac{h}{4\pi} \quad (8)$$

ist, läßt sich die Stoßzahl  $z$  nach der Beziehung 9 abschätzen:

$$z \approx \frac{h}{4\pi \cdot m \cdot s^2} \quad (9)$$

$z$  liegt hiernach in der Größenordnung von  $z \approx 5 \cdot 10^{13} \text{ (sec}^{-1}\text{)}$ , so daß für die Geschwindigkeitskonstante ein Wert von  $k_T \approx 10^{11}$  diskutierbar wird.

#### Geschwindigkeitskonstante der Rückkehr des angeregten Elektrons ( $k_R$ ).

Die Wahrscheinlichkeit für die Rückkehr des Elektrons in den Grundzustand kann aus den Geschwindigkeitskonstanten der Fluoreszenzemission im Fall der Farbstoffe abgeleitet werden:

$$k_R = \frac{1}{\tau_F} \quad (10)$$

Da die Lebensdauer der angeregten Elektronen  $\tau_F \approx 10^{-8} \text{ (sec)}$  beträgt, ist für die Geschwindigkeitskonstante  $k_R$  ein Wert von  $k_R \approx 10^8 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$  anzunehmen.

### Vergleich zwischen $k_T$ und $k_R$ .

Der Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten  $k_T$  und  $k_R$  ( $\frac{k_T}{k_R} \approx 10^3$ ) zeigt, daß die Wahrscheinlichkeit für den Übergang eines angeregten Elektrons zum Leitungsband des Silberhalogenids etwa um den Faktor  $10^3$  größer ist als die Wahrscheinlichkeit für die Rückkehr des Elektrons in den Farbstoff-Grundzustand. D.h., auch bei Annahme eines relativ hohen Potentialwalls kann die Möglichkeit eines Elektronenübergangs vom Farbstoff zum Silberhalogenid diskutiert werden.

Da die im Beispiel angenommene Höhe des Potentialwalls ( $U \approx 2$  eV) bei stark adsorbierten sensibilisierenden Farbstoffen kaum den Verhältnissen des AgBr/Farbstoff-Systems entspricht - möglicherweise ist der Einfluß eines Potentialwalls hier überhaupt zu vernachlässigen (51, 265) -, dürfte die Wahrscheinlichkeit für den Elektronenübergang im Vergleich zur strahlenden oder strahlungslosen Rückkehr des angeregten Elektrons noch größer sein.

Angemerkt sei noch, daß die Abschätzung der Elektronenübergangswahrscheinlichkeit die beobachtete Fluoreszenzabnahme der Farbstoffe bei der Adsorption an Silberhalogenide und andere Photohalbleiter - s. Abschnitt I.2.H. - erklärt. Die Elektronenübertragungstheorie der Sensibilisierung steht somit mit der Beobachtung der Fluoreszenzlöschung im Einklang.

## 2. Zur Photoleitfähigkeit der Farbstoffe.

### A. Bedeutung der Leitfähigkeitsuntersuchungen an Farbstoffen für die spektrale Sensibilisierung.

Die Elektronenübertragungstheorie der spektralen Sensibilisierung setzt die Bildung und Wanderung elektronischer Ladungsträ-

ger im belichteten Sensibilisierungsfarbstoff voraus. Da zu diesem Problem bis anfangs der fünfziger Jahre nur Arbeiten vorlagen, in denen eine lichtelektrische Leitfähigkeit der Farbstoffe abgelehnt (68, 270) bzw. nur eine geringe, als das Resultat einer photochemischen Zersetzung der Farbstoffmoleküle gedeutete Leitfähigkeitsänderung bei langen Belichtungszeiten beobachtet wurde (277 - 280), fand die Elektronenübertragungstheorie keine Anerkennung (68, 83, 132). Auch der von TEREININ, PUTZEIKO u.a. (70, 152, 195, 281, 282) nach der BARG-MANNschen Kondensatormethode an Farbstoffen beobachtete Kristallphotoeffekt wurde nicht als Beweis für die Bildung elektronischer Ladungsträger im Sensibilisator angesehen (83), da die isoliert angebrachten Elektroden keine Beobachtung eines stetigen Stromflusses erlaubten.

Wie die Ergebnisse dieses Abschnitts zeigen, muß diese Ansicht, die mit zur Ablehnung des elektronischen Energieübertragungsmechanismus führte, jedoch revidiert werden. Durch zahlreiche, seit 1951 durchgeführte Untersuchungen ist sichergestellt, daß sensibilisierende Farbstoffe bei Belichtung mit sichtbarer Strahlung eine auf die Bildung elektronischer Ladungsträger zurückgehende Photoleitfähigkeit aufweisen; vgl. (51, 176, 265 - 267, 283 - 293). Die primäre Voraussetzung für den Ablauf des elektronischen Sensibilisierungsmechanismus dürfte hierdurch gegeben sein.

Im Zusammenhang mit der systematischen Prüfung der Farbstoff-Photoleitfähigkeit legen nun aber einige Beobachtungen die Frage nahe, ob die Photoleitfähigkeit der Farbstoffe tatsächlich mit der Sensibilisierungsreaktion verbunden ist:

Einmal läßt sich die Photoleitfähigkeit der Sensibilisierungsfarbstoffe für sich allein sicher nicht als Beweis für den Ladungsträgeraustausch vom Farbstoff zum Silberhalogenid anführen. Zum anderen scheint die Tatsache, daß Desensibilisatoren, photographisch inaktive Farbstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, Hochpolymere und andere organische Festkörper (218, 294, 295) photoleitend sind, gegen eine Verbindung beider Effekte zu sprechen. Und in diesem Sinn könnte auch das Fehlen einer Korrelation zwischen Sensibilisierungsfähigkeit und Größenordnung der Sensibilisator-Photoleitfähigkeit aufzufassen sein.

Bei der Diskussion der Frage ist jedoch auch folgendes zu berücksichtigen:

1. Zur spektralen Sensibilisierung der Photoleitfähigkeit anorganischer Halbleiter können nicht nur photographische Sensibilisierungsfarbstoffe, sondern neben Desensibilisatoren auch photographisch inaktive organische Farbstoffe verwendet werden (s. Abschnitt I.4.C.b.). D.h., die photographische Sensibilisierung stellt unter den zahlreichen Sensibilisierungsreaktionen einen Sonderfall dar, der die Verwendbarkeit zahlreicher Farbstoffe, wahrscheinlich aufgrund bestimmter, durch die Silberhalogenidkörner vorgegebener Adsorptionsbedingungen und einer Reihe den photochemischen Aufbauprozess des latenten Bildes störender Faktoren (Desensibilisierung, Zerstörung des Farbstoffs durch Brom u.a.), ausschließt. Sehr wahrscheinlich kann deshalb angenommen werden,

daß jeder Farbstoff zur spektralen Sensibilisierung eines Photoleiters geeignet ist, wenn er dem Photoleiter gegenüber eine starke Adsorptionsfähigkeit besitzt und ein Ladungsträgeraustausch energetisch möglich ist.

Diese Annahme wird durch die aus Leitfähigkeitsmessungen an zahlreichen Farbstoffen abgeleitete Regel ergänzt, daß Farbstoffe mit konjugierten Doppelbindungen in geeigneter Molekulanordnung einen lichtelektrischen Effekt aufweisen.

Beide Regeln können als Hinweis dafür angesehen werden, daß ein Zusammenhang zwischen der Photoleitfähigkeit der organischen Farbstoffe und der sensibilisierenden Wirkung von vornherein nicht ausschließbar ist.

2. Im Abschnitt III.3. wird gezeigt, daß zwischen einer Reihe von Gesetzmäßigkeiten der Photo- und Dunkelleitfähigkeit der Farbstoffe und den entsprechenden Gesetzmäßigkeiten der Photoleitfähigkeit von farbstoffsensibilisierten Halbleitern bzw. der spektralen photographischen Sensibilisierung Zusammenhänge bestehen. Das elektrische Verhalten der sensibilisierenden Farbstoffe wirkt sich somit auf die Sensibilisierungsreaktion aus, wie es im Fall der Verbindung beider Effekte zu erwarten ist.

3. Bei Deutung der Sensibilisierungsreaktion muß die Sensibilisierungsfähigkeit dicker Farbstoffschichten bis in die Größenordnung von  $1\mu$  berücksichtigt werden. Die Resonanzhypothese erfaßt diesen Effekt nicht. Er würde aber bei einer Beziehung zwischen Photoleitfähigkeit und Sensibilisierung erklärbar sein, da lichtelektrische Messungen die Wanderung elektronischer Ladungsträger noch durch 0,1 mm dicke Farbstoffkristalle beweisen.

4. Abgesehen von den unter 1-3 aufgeführten Gründen ist die Untersuchung der Dunkel- und Photoleitfähigkeit der Sensibilisatorfarbstoffe deshalb wünschenswert, weil die Versuche die Möglichkeit nahelegen, einen Einblick in den Mechanismus der Sensibilisierung zu erhalten, etwa wie auch aus Leitfähigkeitsmessungen Schlüsse auf den Mechanismus der heterogenen Katalyse gezogen werden können. Dies scheint besonders im Fall der mit der Sensibilisierung eng verbundenen Supersensibilisierung erfolgversprechend, da bei dieser Reaktion ähnlich wie bei der heterogenen Katalyse durch Zusammenwirken zweier Stoffe (in der Art einer Dotierung) ein um ein Vielfaches größerer Effekt erreicht wird, als aufgrund der summierten Einzelwirkung der Stoffe zu erwarten ist.

5. Die Diskussion der Elektronenübertragungstheorie der spektralen Sensibilisierung setzt die Kenntnis der absoluten Lage der Energieterme der ans AgBr-Korn adsorbierten Farbstoffe voraus. Da über diese Größen an organischen Farbstoffen bisher nur wenig bekannt ist und Leitfähigkeitsmessungen zu deren Bestimmung mit herangezogen werden können, erscheint auch aus diesem Grund die Untersuchung des Leitfähigkeitsverhaltens der organischen Sensibilisatoren wünschenswert.

## B. Zur Messung der Farbstoff-Photoleitfähigkeit.

### a. Meßverfahren.

Das lichtelektrische Verhalten der organischen Farbstoffe kann im Prinzip ähnlich wie das anorganischer Systeme gemessen werden. Die Hochohmigkeit der (undotierten) festen Farbstoffe - bis  $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$  -, ihre hohe Extinktion, die Schwierigkeit der

Herstellung von Einkristallen und die Möglichkeit von Störungen durch photochemische Reaktionen verlangt jedoch oft eine Änderung der für anorganische Photoleiter üblichen Methodik. Als zweckmäßig hat sich neben der Prüfung von Farbstoffen mittels der Dembereffekt-Methode (197, 281, 282, 298) vor allem die Untersuchung von Farbstoffschichten mit den in Abbildung 8 schematisch angegebenen Längsfeld- und Quersfeldzellen erwiesen (267, 285 - 287, 293, 296, 297). Für die hier nicht weiter erörterte Messung photochemischer Farbstoff-Ausbleichreaktionen wird die Becquerel-Anordnung benutzt (266, 299 - 302).

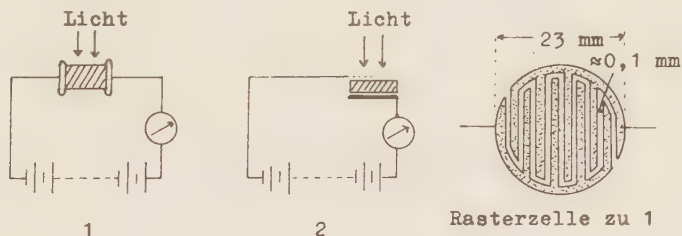


Abb. 8

Schema der Anordnungen zur Messung der Photoleitfähigkeit von Farbstoffen. 1. Quersfeldanordnung. 2. Längsfeldanordnung.

#### b. Präparation.

Die Farbstoffe werden, wie erwähnt, meist in dünnen Schichten untersucht. Man erhält diese entweder durch rasches Abscheiden aus einem leicht verdunstenden Lösungsmittel oder durch Sublimation im Hochvakuum bei  $10^{-5}$  Torr (267, 289, 303 - 307). Bemerkenswerterweise stimmen die Ergebnisse an Farbstoff-Einkristallen (zu denen auch Prüfungen der Richtungsabhängigkeit der Leitfähigkeit zählen (308 - 310)) mit den an Schichten erhaltenen überein, wie vor allem Messungen an Phthalocyaninen (311 - 314) erkennen ließen.

Die Reinigung der Farbstoffe durch Chromatographie (289, 291) oder Sublimation im Hochvakuum (292, 293) vermindert die Photoleitfähigkeit der Farbstoffe nicht; vgl. die Beispiele in Abb. 9 und 10. Da durch Sublimation besonders gleichmäßige Schichten erhalten werden können, beobachtet man bei diesem

Herstellungsverfahren sogar oft eine im Vergleich zur Abscheidungs-  
methode aus einem Lösungsmittel erhöhte Photoleitfähigkeit.

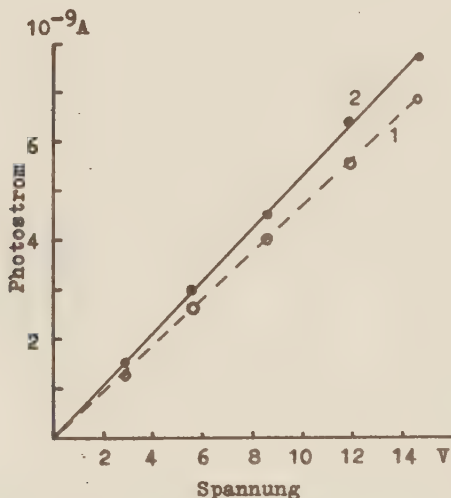


Abb. 9

Einfluß der chromatographischen Reinigung.  
Hofmannsviolett: (1) gereinigt; (2) unge-  
reinigt, Photostrom als Funktion der Span-  
nung (Querfeldzelle).

Diese Beobachtungen sprechen gegen die häufig diskutierte  
Annahme, daß letztlich Verunreinigungen für die Photoleit-  
fähigkeit der Farbstoffe verantwortlich seien. Zu erwähnen  
ist in diesem Zusammenhang noch, daß auch eine Reinigung  
durch Zonenschmelzen die Leitfähigkeit der organischen Ver-  
bindungen nicht aufhebt (315).

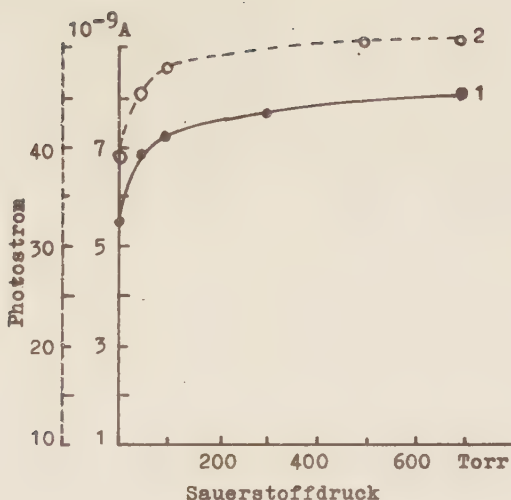


Abb. 10

Einfluß der Reinigung durch Hochvakuumsublimation ( $10^{-5}$  mm Hg). Merocyanin A 10 (Formel s. Tabelle 2). (1) ungereinigt; (2) gereinigt.  
 Photostrom als Funktion des Sauerstoffdrucks.

### C. Zusammenfassung einiger Gesetzmäßigkeiten der Dunkel- und Photoleitfähigkeit der Farbstoffe.

#### a. Dunkelleitfähigkeit.

Die in der Größenordnung von  $10^{-10}$  bis  $10^{-14}$  ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) liegende Dunkelleitung der Farbstoffe nimmt in Analogie zu anorganischen Halbleitern mit steigender Temperatur gemäß Gleichung 11 zu (51, 316 - 322).

$$\sigma_D = \sigma_{D_0} \exp \left( -\Delta E_{\text{therm}} / 2 kT \right) \quad (11)$$

Interessanterweise steht die aus der Neigung der  $\log I_D - 1/T$ -Geraden (vgl. das Beispiel in Abb. 11) bestimmbare thermische Aktivierungsenergie  $\Delta E_{\text{therm}}$  in enger Beziehung zur Struktur der organischen Verbindungen. Dies kann als Beweis dafür angesehen werden, daß die Leitfähigkeit der Farbstoffe und anderer organischer Festkörper auf die  $\pi - \pi^*$ -Anregung der organischen Moleküle und nicht auf die Wirkung undefinierbarer Verunreinigungen zurückgeht.

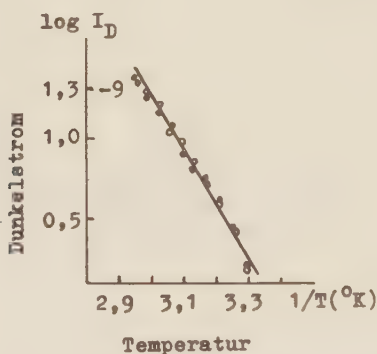


Abb. 11

Pinacyanol, Abhängigkeit des Dunkelstroms von der Temperatur  
 • :  $25^\circ \rightarrow 80^\circ \text{ C}$ ;  
 ○ :  $80^\circ \rightarrow 25^\circ \text{ C}$ .

Einmal läßt sich  $\Delta E_{\text{therm}}$  bei linear anellierten Kohlenwasserstoffen als Funktion der Ringzahl  $n$  durch die Beziehung (12) angeben (323).

$$\Delta E_{\text{therm}} = \frac{(17-n)^2}{100} \quad (12)$$

Zum anderen ergibt sich, daß  $\Delta E_{\text{therm}}$  allgemein mit zunehmender Zahl  $N$  der  $\pi$ -Elektronen in Übereinstimmung zu dem nach der Elektronengasttheorie bestehendem Zusammenhang abnimmt (321, 324). Stellt man die zwischen  $\Delta E$  und  $N$  für das offene (Gleichung 13 a und b) und kreisförmige  $\pi$ -Elektronensystem (Gleichung 14 a und b) bestehenden Beziehungen graphisch dar

- vgl. Abbildung 12 -, so liegen die aus Leitfähigkeitsmessungen erhaltenen  $\Delta E_{\text{therm}}$ -Werte vieler organischer Verbindungen und auch der Farbstoffe (51, 316) zwischen beiden Kurven.

$$\Delta E = \frac{h^2}{8m L^2} (N + 1) \quad [\text{eV}] \quad (13a)$$

Offenes System:  $\Delta E = 19,2 \cdot \frac{N + 1}{N^2} \quad [\text{eV}] \quad (13b)$

$$\Delta E = \frac{h^2}{4m L^2} \cdot N \quad [\text{eV}] \quad (14a)$$

Ringsystem:  $\Delta E = 38 \cdot \frac{1}{N} \quad [\text{eV}] \quad (14b)$

Es bedeuten  $N$ =Zahl der  $\pi$ -Elektronen;  $L$ =Länge der Kette bzw. Umfang des Kreises:  $L=l \cdot N$ , wobei  $l=1,39 \text{ \AA}$  Abstand der C-Atome in aromatischen Verbindungen.

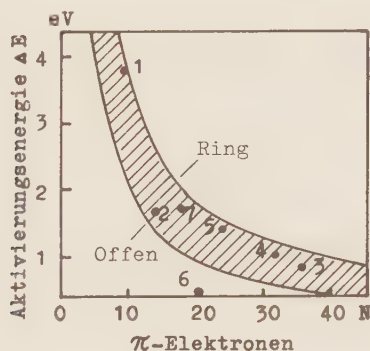


Abb. 12

$\Delta E = f(\pi\text{-Elektronenanzahl})$

(1) Naphthalin, (2) Anthracen, (3) Isoviolanthron, (4) Pyranthron, (5) Finacyanol, (6)  $\alpha$ -Diphenyl- $\beta$ -picrylhydrazil, (7) Phthalocyanin.

Der letztgenannte Zusammenhang beweist, daß es in guter Näherung möglich ist, die für die Einzelmoleküle entwickelte Elektronengastheorie für die Leitungsvorgänge in organischen Festkörpern (Farbstoffe, aromatische Verbindungen) heranzuziehen. Die Bedeutung dieses Befunds dürfte dabei weniger in der Möglichkeit gesehen werden, die Aktivierungsenergie  $\Delta E_{\text{therm}}$  des Leitungsvorgangs für organische Verbindungen vorherzubestimmen, sondern mehr darin, aus Abweichungen auf einen veränderten Leitungsvorgang - Protonenwanderung u.a. (325) - oder eine verminderte Zahl beweglicher  $\pi$ -Elektronen zu schließen. Zum Beispiel erfüllt das Radikal  $\alpha$ -Diphenyl- $\beta$ -picrylhydrazyl bei 20  $\pi$ -Elektronen mit  $\Delta E_{\text{therm}}=0,26$  (eV) nicht die obige Bedingung, so daß hierdurch ein abweichender Mechanismus der Leitfähigkeit dieses Radikals bestätigt wird. Aus dem an Phthalocyanin-Einkristallen im Hochvakuum gemessenen  $\Delta E_{\text{therm}}=1,71$  (eV) kann geschlossen werden, daß das aus 18  $\pi$ -Elektronen bestehende Elektronensystem für die Lichtabsorption und für die Leitfähigkeit verantwortlich ist (51, 283).

Der letztgenannte Zusammenhang, der bei den Farbstoffen eine enge Beziehung zwischen thermischer und optischer Anregung der Ladungsträger andeutet, wird auch durch die Übereinstimmung der  $\Delta E_{\text{therm}}$ -Werte mit den aus der langwelligen Grenze der Photoleitfähigkeit  $\lambda_g^*$  bestimmbaren Energien

$$\Delta E_{\text{opt}} = \frac{h \cdot c}{\lambda_g^*} \quad (15)$$

bestätigt. Vgl. Tabelle 4 und (316, 326, 327).

Tabelle 4 Gemäß Gl. (11) und (15) ermittelte  $\Delta E_{\text{therm}}$ - und  $\Delta E_{\text{opt}}$ -Werte einiger Farbstoffe.

|                           | Phenosafranin<br>(Desensibilisator) | Pinacyanol<br>(Sensibilisator) | Cu-Phthalocyanin |
|---------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|------------------|
| $\Delta E_{\text{therm}}$ | 2,08                                | 1,8                            | 1,7              |
| $\Delta E_{\text{opt}}$   | 2,07                                | 1,77                           | 1,63             |

### b. Spektrale Abhängigkeit der Photoleitfähigkeit.

Das Aktionsspektrum der an dünnen Farbstoffschichten gemessenen Photoleitfähigkeit stimmt weitgehend mit dem Absorptionsspektrum überein, wie zahlreiche Untersuchungen bestätigen; vgl. z.B. (51, 267; 197, 282, 296, 297, 314, 317 - 329).

Dies beweist, daß die vom Farbstoffmolekül absorbierte Energie - und keine Störstellenabsorption - für die Entstehung der Photoleitung verantwortlich ist. Bemerkenswerterweise werden auch die polymeren Farbstoffassoziatbanden (J-Banden) in den Spektralkurven der Photoleitung wahrgenommen, wie Messungen an den Sensibilisatoren Diäthylpseudoisocyanin und N,N'-Diäthyl-2,2'- $\alpha$ -naphthothiazolcarbocyanin ergaben (330).

An dicken stark absorbierenden Farbstoffschichten beobachtbare Abweichungen (296, 328), die an Quersfeldzellen bei Einstrahlung von der Farbstoffseite her auftreten (Stromstärkeminimum etwa beim Absorptionsmaximum), dürften darauf zurückgehen, daß nur ein Teil der oberflächlich gebildeten Ladungsträger in den Bereich des elektrischen Feldes zwischen den Elektroden gelangt. Bei umgekehrter Einstrahlung durch den Elektrodenzwischenraum dieser Rasterzellen werden die Abweichungen deshalb auch aufgehoben.

In der Längsfeldanordnung - z.B. an Phthalocyanin-Einkristallen (314) - stimmen jedoch Aktions- und Absorptionsspektrum gut überein. Erwähnt sei, daß dieses Verhalten bei Einkristallen aromatischer Verbindungen zur Bestimmung des Absorptionsspektrums herangezogen werden kann (331).

### c. Spannungsabhängigkeit.

An Farbstoffen und auch an den übrigen organischen Halbleitern wird in Übereinstimmung zu anorganischen Systemen eine Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes, d.h. Proportionalität zwischen Dunkel- oder Photostrom und Spannung, allgemein bis zu Feldstärken von  $10^3$  V/cm (267, 285, 290; 312, 320) und maximal bis  $10^5$  V/cm (332, 333) beobachtet (siehe das Beispiel in Abb. 13).

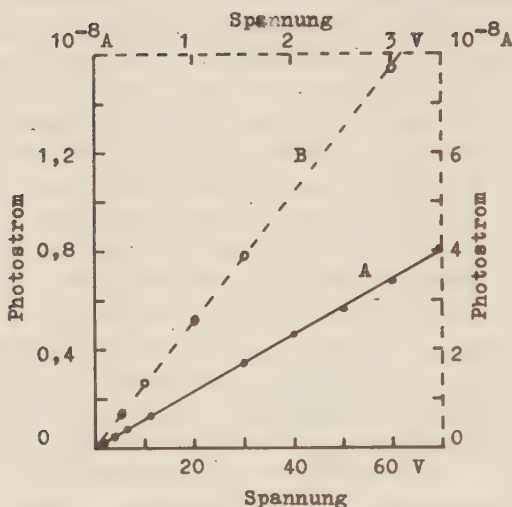


Abb. 13

Photostrom als Funktion der Spannung.

A: Cu-Phthalocyanin (Querfeldzelle); B: Mero-cyanin A 10 (Längsfeldzelle). Belichtungsbedingungen A: ungefiltertes Licht (4000 - 8000 Å),  $1,8 \cdot 10^3 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ . B:  $\lambda = 6220 \text{ Å}$ ,  $370 \cdot 10^{13}$  Quanten/ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ . Elektrodenabstand A: 0,01 cm, B:  $10^{-4}$  cm. Belichtungsfläche:  $1 \text{ cm}^2$ .

Bei höheren Feldstärken treten folgende Abweichungen auf:

1. Der Dunkel- und Photostrom nimmt stärker als proportional mit der Spannung zu (51, 312, 323, 334), wie es in Abbildung 14 am Beispiel des UR-Sensibilisators Neocyanin gezeigt ist.

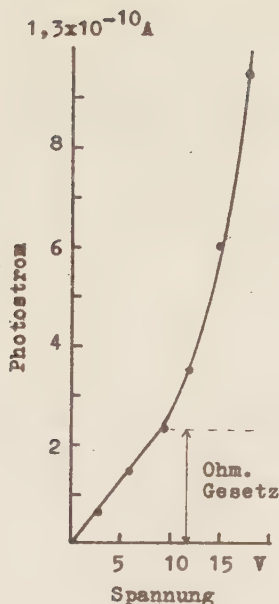


Abb. 14

Neocyanin. Photostrom als Funktion der Spannung.

$\lambda = 5980 \text{ \AA}$ ,  $330 \cdot 10^{13} \text{ Quanten/cm}^2 \cdot \text{sec}$ . Elektrodenabstand: 0,01 cm.

Zur Erklärung dieser als WIEN-POOLE-Effekt bekannten Erscheinung liegen verschiedene Hypothesen vor (323, 335, 336) - Übersicht in (51) -, die den Effekt zum Teil in Zusammenhang mit einem speziellen Leitungsmechanismus der organischen Verbindungen bringen. Es dürfte jedoch realer sein, den Effekt auf die Bildung raumladungsbegrenzter Ströme in den durch einen relativ großen Energiebandabstand gekennzeichneten organischen Halbleitern zurückzuführen. Nach ELEY (333) wird nämlich beim Vorhandensein von Ladungsträger nachliefernden Ohmschen Kontakten die Ohmsche Beziehung ( $I \sim U$ ) im Fall raumladungsbegrenzter Ströme ab einer Grenzspannung

$$U_E = n_1 e \cdot L^2 / 2 \epsilon \quad (16)$$

( $n_1$  = Dichte der thermisch angeregten Ladungsträger (bzw. Eigenleitungsdichte);  $L$  = Elektrodenabstand;  $\epsilon$  = Dielektrizitätskonstante)

von einem Zusammenhang abgelöst, der etwa der von CHILD (350a) für raumladungsbegrenzte Ströme in ionisierten Gasen abgeleiteten Gesetzmäßigkeit folgt:

$$I = \text{const} \cdot \epsilon \cdot \mu_e \cdot \frac{1}{L^3} \cdot U^2 \quad [A \cdot \text{cm}^{-2}] \quad (17)$$

Bei Anwesenheit von Haftstellen geht die Beweglichkeit  $\mu_e$  zurück und die Spannungsabhängigkeit wird nach ELEY (333) von  $I \sim U^2$  auf  $I \sim e^{\alpha U}$  erhöht. Die ab einer bestimmten Grenzspannung an verschiedenen Farbstoff-Photoleitern beobachtete Änderung der Strom-Spannungskennlinie von  $I \sim U$  auf  $I \sim U^2$  bzw. auf  $I \sim e^{\alpha U}$  kann somit ähnlich wie an anorganischen Halbleitern erklärt werden, so daß aufgrund der beobachteten Strom-Spannungskennlinien kein spezieller Leitungsmechanismus für die Farbstoffphotoleiter diskutiert werden muß.

2. An einer Reihe von Farbstoffen tritt bei höheren Feldstärken eine Sättigung des Photostroms ein (285, 287); vgl. Abbildung 15.

Die Messung des Sättigungsstroms ist vor allem für die Bestimmung der Quantenausbeute von Bedeutung, da durch ihn Angaben über die Zahl der im Farbstoff bei Belichtung gebildeten Ladungsträger möglich werden; vgl. aber (283, 337, 338).

Angemerkt sei, daß im Zusammenhang mit den Strom-Spannungskennlinien organischer Halbleiter noch manche Fragen offen sind; s. die Diskussion in (283). Eine systematische Prüfung von Metall/Farbstoffsystemen unter Berücksichtigung der Austrittsarbeiten, der Art der Majoritätsträger, des Kontakttyps und des Problems der raumladungsbegrenzten Ströme (339, 340) wäre deshalb von Interesse.

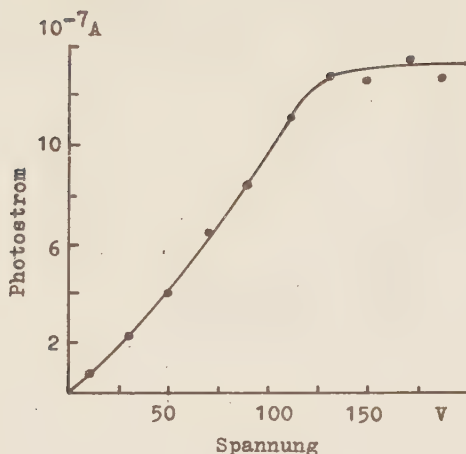


Abb. 15

Kristallviolett. Photostrom als Funktion der Spannung.  $\lambda = 5870 \text{ \AA}$ ,  $31 \cdot 10^{12} \text{ Quanten/cm}^2 \cdot \text{sec.}$   
Elektrodenabstand: 0,01 cm.

d. Intensitätsabhängigkeit.

An zahlreichen Farbstoffen konnte in der Längsfeld- und Quersfeldanordnung eine lineare Zunahme der Photoleitfähigkeit bei Erhöhung der Bestrahlungsleistung  $B$  festgestellt werden, wie sie auch von anorganischen Photoleitern her bekannt ist (335, 341). Abbildung 16 gibt als Beispiel den am Sensibilisator Pinaverdol gemessenen  $I_{\text{Phot}}$ - $B$ -Zusammenhang an; vgl. hierzu auch (267, 291, 293).

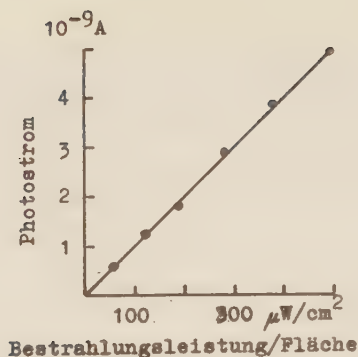


Abb. 16

Pinaverdol. Photostrom als Funktion der Bestrahlungsleistung/Fläche.  $\lambda = 6200 \text{ \AA}$ .

#### e. Quantenausbeute.

Die Quantenausbeute  $G$  - gain factor nach ROSE (342); vgl. Diskussion in (51) -, unter der hier das Verhältnis der durch den äußeren Stromkreis fließenden Ladungsträgeranzahl ( $N_e$ ) zur Zahl der im gleichen Zeitraum absorbierten Lichtquanten ( $N_q$ ) verstanden wird, erreicht an einigen Farbstoffen die Größenordnung 1 (51, 283, 287, 293). Beispielsweise gilt für Malachitgrün  $G=0,2$ , Pinacyanol  $G=0,37$  und den Merocyaninfarbstoff A 10 (Formel s. Tabelle 2)  $G=0,6$ .

Diese Werte sprechen gegen die Annahme, daß die Photoleitung der Farbstoffe die Folge eines photochemischen Ausbleichprozesses ist, da die Quantenausbeute der oxydativen Ausbleichung bei etwa  $10^{-3}$  liegt (51).

Die Quantenausbeute  $G$  hängt von folgenden Faktoren ab:

1. Mit abnehmender Schichtdicke wird  $G$  vergrößert, wie die Ergebnisse der Tabelle 5 zeigen; vgl. (265, 287, 300).

Tabelle 5

| Farbstoff       | Meßmethode      | Schichtdicke             | G                    |
|-----------------|-----------------|--------------------------|----------------------|
| Pinacyanol      | Querfeldzelle   | $7,5 \cdot 10^{-6}$ cm   | 0,3                  |
|                 |                 | $1,8 \cdot 10^{-5}$ cm   | 0,13                 |
|                 |                 | $7,5 \cdot 10^{-5}$ cm   | 0,03                 |
| Kristallviolett | Querfeldzelle   | $3,0 \cdot 10^{-6}$ cm   | 0,33                 |
|                 |                 | $7,0 \cdot 10^{-6}$ cm   | 0,13                 |
|                 |                 | $1,0 \cdot 10^{-5}$ cm   | 0,06                 |
| Cyanin          | Becquereleffekt | $0,35 \cdot 10^{-6}$ cm  | $1,43 \cdot 10^{-2}$ |
|                 |                 | $0,59 \cdot 10^{-6}$ cm  | $0,96 \cdot 10^{-2}$ |
|                 |                 | $0,95 \cdot 10^{-6}$ cm  | $0,99 \cdot 10^{-2}$ |
|                 |                 | $5,74 \cdot 10^{-6}$ cm  | $1,06 \cdot 10^{-2}$ |
|                 |                 | $11,48 \cdot 10^{-6}$ cm | $0,87 \cdot 10^{-2}$ |
|                 |                 | $17,2 \cdot 10^{-6}$ cm  | $0,72 \cdot 10^{-2}$ |
|                 |                 | $23,0 \cdot 10^{-6}$ cm  | $0,77 \cdot 10^{-2}$ |

Bemerkenswert ist, daß die Quantenausbeute der sensibilisierten Photolyse einer AgBr-Schicht ebenfalls mit abnehmender Schichtdicke zunimmt.

2. Mit Verringerung des Elektrodenabstands nimmt die Quantenausbeute bei konstanter Feldstärke und Schichtdicke zu. Als Beispiel ist in Tabelle 7 eine Meßreihe angeführt, die an mit Kristallviolett bedeckten Rastern verschiedenen Elektrodenabstands erhalten wurde.

Tabelle 6 Kristallviolett  $\lambda = 5870 \text{ Å}$ ;  $E = 7000 \text{ V/cm}$ ; Schichtdicke  $3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$ .

| Elektrodenabstand<br>in cm | $N_q$               | $N_e$                | G                    |
|----------------------------|---------------------|----------------------|----------------------|
| 0,08                       | $177 \cdot 10^{12}$ | $1,6 \cdot 10^{11}$  | $0,09 \cdot 10^{-2}$ |
| 0,042                      | $92 \cdot 10^{12}$  | $1,06 \cdot 10^{11}$ | $0,12 \cdot 10^{-2}$ |

| Elektrodenabstand<br>in cm | $N_q$               | $N_e$               | G                    |
|----------------------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| 0,02                       | $46 \cdot 10^{12}$  | $1,2 \cdot 10^{11}$ | $0,26 \cdot 10^{-2}$ |
| 0,01                       | $25 \cdot 10^{12}$  | $1,3 \cdot 10^{11}$ | $0,52 \cdot 10^{-2}$ |
| 0,003                      | $7,1 \cdot 10^{12}$ | $1,0 \cdot 10^{11}$ | $1,4 \cdot 10^{-2}$  |

Diese Beobachtung beweist, daß eine Reihe der für die Photo-leitfähigkeit eines Festkörpers gültigen Zusammenhänge - vgl. hierzu die Zusammenstellung von HEILAND und MOLLWO (343) über die wichtigen lichtelektrischen Größen - auch für die organischen Farbstoffphotoleiter gelten. Denn die gemessene Ab-hängigkeit der Quantenausbeute läßt sich unter Zugrundelegung dieser Beziehungen ableiten:

Werden pro  $\text{cm}^3$  und pro Sekunde  $\eta \cdot z$  Ladungsträger - d.h. bei einem Farbstoff mit den Querschnitt  $B \cdot D$  ( $\text{cm}^2$ ), Elektrodenab-stand  $L$  (cm), Volumen  $V_l$  ( $\text{cm}^3$ ):  $\eta \cdot z \cdot V_l$  Ladungsträger - gebil-det, die jeweils im Mittel den Schubweg

$$w = \tau \cdot \mu \cdot E \quad (18)$$

( $\tau$ :Lebensdauer,  $\mu$ :Beweglichkeit ( $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ ),  $E$ :  
Feldstärke ( $\text{V/cm}$ ))

zurücklegen, so folgt bei einem Elektrodenabstand  $L$  für den im äußeren Kreis fließenden Photostrom:

$$I_{\text{Phot}} = \eta \cdot z \cdot V_l \cdot e \cdot \tau \cdot \mu \cdot \frac{E}{L} \quad (19)$$

$z$  gibt die Zahl der pro  $\text{cm}^3 \cdot \text{sec}$  absorbierten Lichtquanten und  $\eta$  - das als quantum efficiency bzw. Quantenausbeute (342, 343) oder Anregungsfaktor (51) definiert ist - den Bruchteil der primär von den absorbierten Lichtquanten gebildeten Ladungs-träger (Grenzwert  $\eta \rightarrow 1$ ) an. Da die Quantenausbeute  $G$  (gain factor) hier durch das Verhältnis der Zahl der im äußeren Kreis fließenden Ladungsträger ( $N_e = \frac{I_{\text{Phot}}}{e}$ ) zur Zahl der im gleichen Zeitraum absorbierten Lichtquanten ( $N_q = z \cdot V_l$ ) definiert ist (Gl. 20)

$$G = \frac{I_{\text{Phot/e}}}{z \cdot V_L} , \quad (20)$$

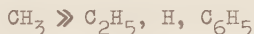
folgt aus Gleichung 19 der beobachtete Zusammenhang:

$$G = \eta \cdot (\tau \cdot \mu_e) \cdot E \cdot \frac{1}{L} \quad (21)$$

Erwähnt sei, daß Gleichung 21 auch zur Bestimmung des Schubwegs  $w (= \tau \cdot \mu_e \cdot E)$  von Farbstoffen (bei denen  $\eta \rightarrow 1$ ) herangezogen wurde; vgl. (51, 287).

3. Nach den bisherigen Messungen hängt  $G$  wie folgt von der Struktur der Farbstoffe ab:

a. Bei den Triphenylmethanfarbstoffen besteht Proportionalität zwischen dem Methylierungsgrad der Aminogruppen und der Photoleitfähigkeit. Ein Ersatz einer Methylgruppe wirkt in gleicher Weise empfindlichkeitsmindernd wie der Ersatz durch Wasserstoff; d.h. es gilt:



b. Die Photoleitung nimmt, wie Messungen an Cyaninen und Merocyaninen beweisen, mit der Zahl der Methingruppen, d.h. mit Verlängerung der konjugierten Kette, zu.

Diese Strukturbeziehungen können mit als Beweis dafür angesehen werden, daß die Photoleitfähigkeit der Farbstoffe nicht auf undefinierbare Verunreinigungen zurückgeht.

#### f. Trägheit des An- und Abklingvorgangs.

Der Photostrom bildet sich an Farbstoffen innerhalb von  $10^{-5}$  bis  $10^{-6}$  sec aus, wie u.a. Messungen an metallfreiem und Cu-Phthalocyanin ergaben (296, 344); vgl. auch (285, 297). Es gelang nicht, diesen Anstieg des Photostroms durch ein einfaches Zeitgesetz darzustellen. Möglicherweise ist mit einem noch rascheren Stromeinsatz, dessen Messung bisher apparative Schwierigkeiten entgegenstehen, zu rechnen.

Nach Belichtungsende nimmt der Strom mit Zeitkonstanten von  $10^{-3}$

bis zu mehreren Sekunden und mehr ab. Dieser Stromabfall läßt sich, wie das Beispiel der Abb. 17 zeigt, durch Gleichung (22) erfassen:

$$\frac{1}{I(t)} = K \cdot t + \text{Konst.} \quad (22)$$

d.h., der Rekombinationsvorgang verläuft bimolekular (345).

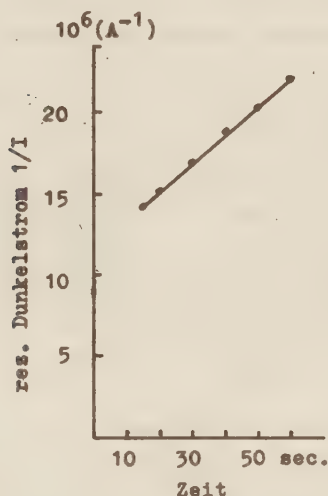


Abb. 17

Pinacyanol. Dunkelstromabnahme (nach Belichtungsende) als Funktion der Zeit.

Bei großen, einer hohen Trägerkonzentration entsprechenden Photoströmen wird ein langsamerer Abfall als nach Gleichung 22 zu erwarten ist, beobachtet. Während TOLLIN u.a. (296) zur Erklärung dieser von einer bimolekularen Ladungsträgerkombination abweichenden Stromabnahme eine Konzentrationsabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit diskutieren, wird von WAITE (346) für den langdauernden Stromabfall eine von Diffusionsvorgängen stark beeinflusste bimolekulare Rekombination angenommen. Einige Analoge

gien zwischen anorganischen und organischen Photowiderständen legen jedoch die Mitwirkung von Haftstellen an der trägen Abnahme des Photostroms nahe (51, 283, 327, 345).

Beispielsweise gelingt es an Farbstoffen, Trägheitseffekte durch hohe Feldstärken und Verwendung von Zellen mit geringen Elektrodenabständen stark herabzusetzen, wie es für haftstellenhaltige Photoleiter charakteristisch ist (342, 347). Außerdem können die am Ende der Belichtungsperiode vorhandenen Ladungsträger durch Temperaturerhöhung an Farbstoffen (345) und auch an den übrigen organischen Photoleitern (348 - 351) "ausgeleuchtet" werden (Glowkurven), wie man es von den haftstellenreichen anorganischen Kristallphosphoren her kennt (351 - 353). Darüberhinaus deuten auch noch weitere Temperatureffekte der Farbstoff-Photoleitung auf das Vorhandensein von Haftstellen hin (s. den nächsten Abschnitt).

Angemerkt sei, daß aufgrund der beobachteten Haftstelleneffekte die Anwendung organischer Photoleiter zur Energiespeicherung (Photoelektrete) diskutiert wird (354).

#### g. Temperatureffekte.

Der Photostrom nimmt mit der Temperatur gemäß Gl. 23 zu.

$$\sigma_{\text{Phot}} = \sigma_0 \cdot \exp \left( -\Delta E_H / kT \right) \quad (23)$$

$\log \sigma_{\text{Phot}}$  gegen  $1/T$  aufgetragen gibt somit eine Gerade (s. Abbildung 18), aus deren Neigung die thermische Aktivierungsenergie  $\Delta E_H$  der Photoleitung berechenbar ist (345).  $\Delta E_H$  liegt, wie Tabelle 8 zeigt, in der Größenordnung von 0,4 bis 0,6 eV und ist nicht mit  $\Delta E_{\text{therm}}$  identisch (z.B. für Orthochrom T:  $\Delta E_{\text{therm}} = 1,5 \text{ eV}$ ;  $\Delta E_H = 0,44 \text{ eV}$ ).

Tabelle 7

| Farbstoff    | $\Delta E_H$ (eV) | Anmerkung |
|--------------|-------------------|-----------|
| Pinacyanol   | 0,56              |           |
| Orthochrom T | 0,44              |           |

| Farbstoff       | $\Delta E_H$ (eV) | Anmerkung          |
|-----------------|-------------------|--------------------|
| Rhodamin B      | 0,62              | 0,54 eV nach (355) |
| Kristallviolett | 0,48              |                    |
| Methylenblau    | 0,68              |                    |
| Brillantgrün    | 0,58              |                    |
| Eosin           | 0,46              |                    |

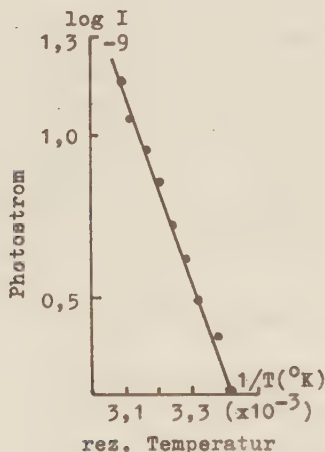


Abb. 18

Pinacyanol. Abhängigkeit des Photostroms von der Temperatur. Feldstärke 600 V/cm;  $\lambda = 5900 \text{ \AA}$ .

Die Temperaturabhängigkeit des Photostroms dürfte analog wie bei Kristallphosphoren (355, 356, 357) auf die Wirkung von Haftstellen zurückzuführen sein, die durch einen Teil der bei Belichtung gebildeten Ladungsträger gefüllt sind. Denn bei Temperaturerhöhung werden diese Störstellen geleert und damit der Photostrom vergrößert. Mit dieser Hypothese steht die Beobachtung einer Änderung der Geschwindigkeitskonstante des Photostromabfalls bei

einer Temperaturerhöhung (345) im Einklang sowie die Möglichkeit der Messung "lichtelektrischer Glowkurven" (345, 358).

Es liegt nahe, die Haftstellen auf Störungen des Molekülgerüstaufbaues der untersuchten organischen Schichten zurückzuführen, d.h. Verunreinigungen, ungleichmäßige Gitterbildungen, Versetzungen oder Fehlorderungen anzunehmen. Zu beachten ist jedoch, daß eine extreme chromatographische Reinigung oder eine mehrmalige Hochvakuumsublimation ohne Einfluß auf die Nachwirkungserscheinungen bleiben. Auch sind die Effekte nicht auf Pulver, die die Bildung der Störstellen fördern, beschränkt, sondern ebenfalls an Einzelkristallen wahrnehmbar.

Möglicherweise kann dies als Hinweis auf den Einfluß von spezifisch den Farbstoffen bzw. organischen Photoleitern zugehörigen Termen angesehen werden, die in der Art von Haftstellen wirken. Es sei dahingestellt, inwieweit man diese Terme mit den unter den Singulett-niveaus liegenden Triplettzuständen, die in festen Farbstoffen allgemein wegen strahlungsloser Desaktivierungsprozesse nicht nachweisbar sind, identifizieren darf. Von Bedeutung dürfte in diesem Zusammenhang sein, daß es in glasartig erstarrten Farbstoff/Borsäureschmelzen gelingt, die angeregten Elektronen nach der  $\pi-\pi^*$ -Anregung sekundär an den Triplett-Termen (Haftstellen) der Farbstoffe zu fixieren; vgl. hierzu die entsprechende Diskussion in (51), Seite 267.

#### h. n- und p-Leitung der Farbstoffe.

Aufgrund der Änderungen der Dunkel- und Photoleitfähigkeit, die an Farbstoffen bei Einwirkung von Sauerstoff beobachtbar sind, können die Farbstoffe in n- und p-Leiter eingeteilt werden: Bei einem Teil der Farbstoffe (Triphenylmethanfarbstoffe, Rhodamine u.a.) nimmt die Leitfähigkeit bei der Adsorption von Sauerstoff ab (n-Leitung), während an anderen (Merocyanine, Fluoresceine, Phthalocyanine u.a.) dabei eine Erhöhung der Leitfähigkeit eintritt (p-Leitung). Wasserstoff wirkt gerade umgekehrt.

Abbildung 19 zeigt diese Effekte an einem n-leitenden Farbstoff und Abbildung 20 an einem p-Leiter.

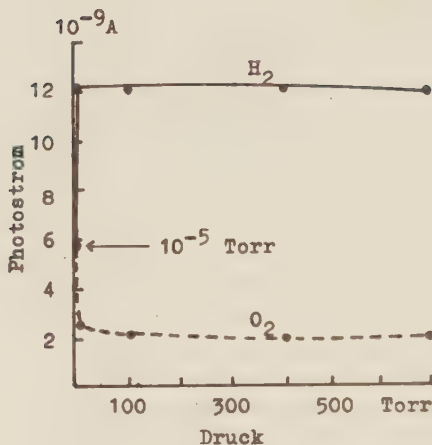


Abb. 19

Parafuchsin. Druckabhängigkeit des Photostroms in Sauerstoff- und Wasserstoffatmosphäre. Feldstärke 500 V/cm (Elektrodenrasterzelle).  $\lambda = 5495 \text{ \AA}$ ,  $157 \cdot 10^{13} \text{ Quanten/sec} \cdot \text{cm}^2$ .

Die aus den Leitfähigkeitsänderungen abgeleitete Klassifizierung der Farbstoffe (51, 286, 288, 359) setzt voraus:

1. daß zwischen dem adsorbierten Gas und dem festen Farbstoff eine analoge elektronische Wechselwirkung wie bei anorganischen Halbleitern und Metallen besteht (360 - 365), und
2. daß die von HECKELSSBERG u.a. (366) für die Bestimmung der Majoritätsträger angewendete Methode auf organische Systeme übertragen werden kann.

Beide Annahmen können heute als gesichert gelten. Einmal rufen Gase wie  $\text{NO}$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  u.a. an organischen Festkörpern dieselben Leitfähigkeitsänderungen wie an

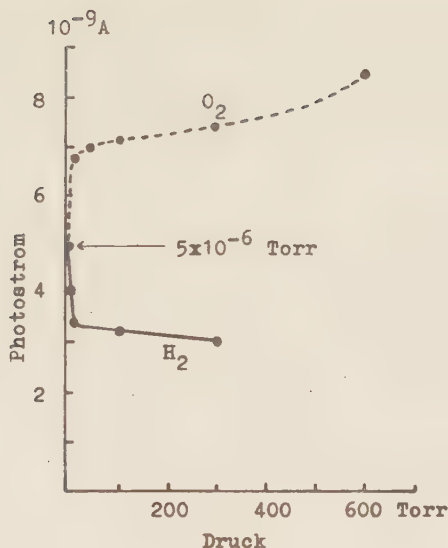


Abb. 20

Merocyanin A 10. Druckabhängigkeit des Photostroms in Sauerstoff- und Wasserstoffatmosphäre. Feldstärke: 8000 V/cm (Elektrodenrasterzelle).  $\lambda = 5000 \text{ \AA}$ ,  $120 \cdot 10^{13} \text{ Quanten/sec} \cdot \text{cm}^2$ .

anorganischen Systemen hervor (51, 326, 367 - 373). Zum anderen bestätigen Halleffekt-Messungen (311, 374, 375), Thermokraftmessungen (295, 376 - 380), Messungen der Polarität der Diffusions-EMK in einem statischen Kondensator (155, 197) und Beobachtungen der Kontaktpotentialänderungen mit der Vibrationsmethode (381) den n- und p-Leitungsmechanismus der Farbstoffe.

An Einkristallen wurde dabei jeweils derselbe Leitungstyp festgestellt wie an Schichten. Auch zeigen bis auf wenige Ausnahmen Farbstoffe einer Klasse den gleichen Leitungstyp, wie die Übersicht der Tabelle 8 erkennen läßt. Beispielsweise wurde an mehr

als 40 Merocyaninfarbstoffen p-Leitung beobachtet. Dies beweist, daß die Leitfähigkeit mit der Struktur der Farbstoffe zusammenhängt und nicht auf undefinierbare Verunreinigungen zurückgeführt werden kann. Eine Reinigung durch Sublimation oder Chromatographie ändert deshalb auch nichts am Leitungstyp.

Tabelle 8 Übersicht über einige n- und p-leitende Farbstoffe. Bestimmung durch Gaseinfluß ( $O_2$ ,  $H_2$ ). Siehe weitere Beispiele in (51, 286).

| n-Leitungstyp   |                   | p-Leitungstyp            |                   |
|-----------------|-------------------|--------------------------|-------------------|
| Farbstoff       | Farbstoff-Klasse  | Farbstoff                | Farbstoff-Klasse  |
| Fuchsin         | Triphenylmethan   | Eosin                    | Fluorescein       |
| Kristallviolett | "                 | Fluorescein              | "                 |
| Hofmannsviolett | "                 | Erythrosin               | "                 |
| Viktoriablau    | "                 | Rose bengale             | "                 |
| Malachitgrün    | "                 | Phloxin BBN              | "                 |
| Rhodamin B      | Phencarboxonium   | Acridinorange            | Acridin           |
| Rhodamin S      | "                 | Acridingelb              | "                 |
| Methylenblau    | Phenthiazin       | Kongorot                 | Azofarbstoffe     |
| Methylengrün    | "                 | Thioflavin               | "                 |
| Pinacyanol      | Cyaninfarbstoff   | Flavin                   | Isoalloxazin      |
| Orthochrom T    | "                 | Phthalocyanin            | Phthalocyanin     |
| Pinachrom       | "                 | Cu-,Mg-,Co-Phthalocyanin | "                 |
| Phenosafranin   | Phenylphenazonium | Merocyanin A 10          | Merocyaninfarbst. |
| Safranin T      | "                 | Merocyanin FX 39         | "                 |
|                 |                   | Carotin                  |                   |
|                 |                   | Chlorophyll              |                   |

Die Frage nach der Ursache des unterschiedlichen Leitungstyps der einzelnen Farbstoffe läßt sich noch nicht beantworten. Möglicherweise können hier Untersuchungen, bei denen eine reproduzierbare Änderung des Leitungstyps gelingt, zur Klärung beitragen. Beispielsweise geht die p-Leitung der Phthalocyanin-Metallkomplexe bei einer strukturellen Umwandlung in Chlor-Indium-Chlor-Phthalo-

cyanin (376) in n-Leitung über, und auch durch Mischung von Farbstoffen ist eine reproduzierbare Änderung des Leitungstyps erreichbar (286); s. auch Abschnitt III.3.F.

Der n- und p-Leitungstyp der Farbstoff-Photoleiter wirkt sich auch in der Lage der Fermi-Niveaus aus, wie es theoretisch zu erwarten ist. Bei belichteten Farbstoffen des n-Typs liegt  $E_F^*$  in der Nähe des Leitungsbands, während es bei p-leitenden Farbstoffen in Richtung auf das Grundband hin verschoben ist (382).

#### Anmerkung:

Dieses Ergebnis wurde aus den Stromspannungs-Kennlinien des äußeren lichtelektrischen Effekts verschiedener Farbstoffphotoleiter (s. Abbildung 21) abgeleitet. Die Sättigungsspannung  $U_g^{(s)}$  dieser Kennlinien entspricht nämlich dem Kontaktpotential Farbstoff/Änode (z.B. Farbstoff/Silber) und erlaubt somit mittels Gleichung 24 die Berechnung der thermischen Austrittsarbeit  $w_{\text{therm}}$  der Farbstoffe, die näherungsweise im Hochvakuum der Energie des Fermi-Niveaus gleichgesetzt werden kann.

$$U_g^{(s)} \gtrless 0 : w_{\text{Farbstoff}} = w_{\text{Änode}} \mp e U_g^{(s)} \quad (24)$$

In Tabelle 9 sind einige der nach dieser Methode (383) gegen Silber bestimmten Kontaktpotentiale n- und p-leitender Farbstoffe sowie die hieraus abgeleiteten thermischen Austrittsarbeiten zusammengestellt.

Tabelle 9

| Farbstoff       | Leitungstyp | Kontaktpotential<br>gegen Ag (mV) | $w_{\text{therm}}$ (eV) |
|-----------------|-------------|-----------------------------------|-------------------------|
| Phthalocyanin   | p           | + 200                             | 4,5                     |
| Merocyanin A 10 | p           | + 250                             | 4,45                    |
| Erythrosin      | p           | + 200                             | 4,5                     |
| Finacyanol      | n           | +1200                             | 3,5                     |
| Malachitgrün    | n           | + 900                             | 3,8                     |
| Orthochrom T    | n           | +1100                             | 3,6                     |
| Phenosafranin   | n           | + 800                             | 3,9                     |

Die Tabelle läßt erkennen, daß sich die gegen Silber gemes-

Anmerkung (Fortsetzung).

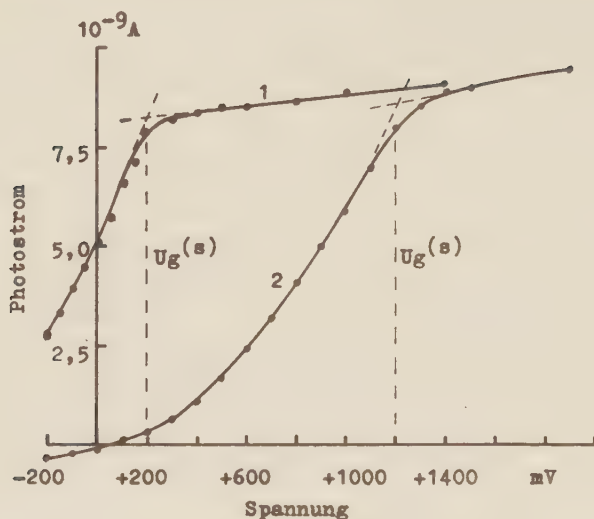


Abb. 21

Äußerer lichtelektrischer Strom als Funktion der Spannung.  $\lambda = 230 \text{ m}\mu$ .

(1) Phthalocyanin (p-Typ). (2) Pinacyanol (n-Typ).

senen Kontaktpotentiale der Farbstoffe des n- und p-Leitungstyps und damit die Austrittsarbeiten  $W_{\text{therm}}$  - die näherungsweise den Fermi-Energien entsprechen - unterscheiden. Das Energieschema der Abbildung 22 veranschaulicht, daß sich dieser Unterschied in den Energiediagrammen der verschiedenen Farbstoff-Photoleiter (vgl. Abschnitt III.4.) in der genannten Weise auswirkt: D.h., Verschiebung des Fermi-Niveaus in Richtung auf das Leitungsband bei Farbstoffen des n-Leitungstyps und Verschiebung in Richtung auf das Valenzband bei Farbstoffen des p-Leitungstyps.



Abb. 22

Energiediagramm n- und p-leitender Farbstoffe.

Anmerkung (Ende)

### i. Lebensdauer und Beweglichkeit.

Lebensdauer  $\tau$ : Eine genaue Angabe über die Lebensdauer  $\tau$ , während der die Ladungsträger in den festen Farbstoffen frei beweglich sind, ist noch nicht möglich. Denn die sich über  $10^{-2}$  Sekunden bis Minuten erstreckenden Stromabklingkurven sind sehr wahrscheinlich durch zeitweise Anlagerung der Ladungsträger an Haftstellen gestört, so daß sie keinen Hinweis

auf  $\tau$  geben können.

Die Annahme, daß Triplettzustände primär am Leitungsvorgang beteiligt sind, und so mit einer Lebensdauer von  $10^{-4}$  sec und länger (296) zu rechnen ist, kann durch Kurzzeit-Messungen an Phthalocyaninen, die eine Ladungsträgerbildung schon in weniger als  $10^{-6}$  sec erkennen lassen, ausgeschlossen werden (384). Da andererseits die Lebensdauer angeregter Singulettzustände der Phthalocyanine etwa bei  $10^{-9}$  sec liegt (385), sind Lebensdauerwerte zwischen  $10^{-6}$  und  $10^{-9}$  sec diskutierbar; vgl. auch (312).

Beweglichkeit  $\mu$ : Von DELACOTE und SCAJOTT (375) wird für die Beweglichkeit  $\mu$  der Ladungsträger aufgrund von Halleffektmessungen an den Phthalocyaninen ein Wert von  $\mu \approx 100 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$  angegeben. Dieses Ergebnis legt die Frage nahe, inwieweit die aus ESR-Untersuchungen (386), aus der mittleren freien Weglänge (51, 291) und anderen Messungen (51, 326, 328, 369, 387, 388) abgeleiteten geringeren Beweglichkeiten korrigiert werden müssen.

Interessant ist der Vergleich mit Germanium ( $\mu = 1700 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ ), denn er zeigt, daß die Beweglichkeiten anorganischer Halbleiter und organischer Farbstoffe (wenigstens in einigen Fällen) nicht allzusehr voneinander abweichen.

#### D. Zum Mechanismus der Leitfähigkeit der Farbstoffe.

Die Übereinstimmung des elektrischen Verhaltens der organischen und anorganischen Halbleiter kann als Beweis dafür angesehen werden, daß die Photoleitfähigkeit der festen organischen Farbstoffe nicht auf photochemische Zersetzungsreaktionen oder einen Ionenmechanismus, sondern auf die Bildung und Wanderung elektronischer Ladungsträger zurückgeht.

Damit erhebt sich die Frage, wie ein elektronischer Ladungsträgertransport durch den organischen Festkörper zustandekommt. Denn während im anorganischen Kristall die Gitterpunkte Abstände von etwa  $1,4 \text{ \AA}$  haben, sind in den organischen Gittern die Moleküle relativ weit, etwa  $3,5 \text{ \AA}$  (38, 51, 389, 390), voneinander entfernt.

Da bereits in (51) das Problem des Mechanismus der Farbstoff-

Photoleitfähigkeit eingehend diskutiert wurde, sollen im folgenden nur die wesentlichen Argumente unter Berücksichtigung neuerer Ergebnisse zusammengefaßt werden, die für einen quasifreien Transport der elektronischen Ladungsträger im Sinne der Bänderhypothese sprechen.

#### a. Tunneleffekt-Mechanismus.

Zur Erklärung des Ladungsträgertransports wird in verschiedenen Arbeiten (297, 323, 391) angenommen, daß ein (z.B. in den Singulettzustand  $^1E_1$ ) angeregtes Elektron durch einen Tunneleffekt über die Potentialschwelle zu einem unbesetzten Term des Nachbarmoleküls gelangt. Da die Wahrscheinlichkeit für diesen Übergang gemäß Gleichung 4 unter Zugrundelegung der im Farbstoff vorliegenden Verhältnisse  $D \cdot z \approx 10^{14}$  größer ist als die Wahrscheinlichkeit ( $=\frac{1}{z}$ ) der Rückkehr von  $^1E_1$  in den Grundzustand

$$\frac{D \cdot z}{1/z} = \frac{10^{14}}{10^9}, \quad (25)$$

erscheint der Ladungsträgertransport von Molekül zu Molekül durch Tunneleffekt (sog. "Hopping-Mechanismus") diskutierbar. Durch Vergrößerung des in Gleichung 25 angegebenen Verhältnisses, die beispielsweise bei Beteiligung eines langlebigeren Triplettzustands  $^3E_1$  an der Photoleitfähigkeit eintreten würde (392, 393), müßte dieser Mechanismus noch wahrscheinlicher sein.

#### b. Bändermodell-Hypothese.

Gegen den Tunneleffekt-Mechanismus, bei dem die Ladungsträger noch mehr oder weniger lang an den Gitterpunkten lokalisiert sind, kann folgendes eingewandt werden:

1. Triplettzustände, die den Mechanismus besonders begünstigen würden, sind primär nicht am Leitungsvorgang beteiligt (394).
2. Zwischen dem "Hopping-Mechanismus" und dem "quasifreien Transport im Sinne der Bänderhypothese" wird allgemein als Grenzwert eine Beweglichkeit von  $\mu_e \approx 1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$  angenommen. Da an Phthalocyaninen  $\mu_e$ -Werte bis  $100 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$  gemessen

wurden (375), kann die Energiebänderhypothese als wahrscheinlicher angenommen werden.

3. Für die freie Bewegung der Elektronen und Defektelektronen in Energiebändern spricht darüberhinaus die an organischen Einkristallen gemessene Abnahme der Beweglichkeit bei Temperaturerhöhung.  $\mu_e$  wurde dabei mittels eines Impulsverfahrens (Lichtblitze von 1-2  $\mu$ sec) unter Anwendung der Gleichung 26 bestimmt (395, 396 und 283).

$$\mu_e = \frac{L^2}{U \cdot T} \quad (26)$$

(Es bedeuten: L Elektronenabstand, U Spannung, T oscillographisch bestimmte Laufzeit).

Im Fall eines Tunneleffekts müßte infolge der Erhöhung der Stoßzahl  $z$  eine umgekehrte Temperaturabhängigkeit beobachtet werden.

Wie kann man sich die Entstehung von Energiebändern im festen organischen Farbstoff vorstellen?

Es ist anzunehmen, daß beim Übergang in den festen Zustand die diskreten, von Elektronen besetzbaren Energieniveaus der Farbstoffmoleküle durch die elektronische Wechselwirkung (Austausch-entartung) in viele Komponenten aufspalten. Da letztlich der Grad der Überlappung der  $\pi$ -Elektronenwolken für die Energieunterschiede der Teilniveaus - d.h. für die Bandbreite - verantwortlich ist, muß aufgrund des relativ großen Molekülabstands von etwa 3,5 Å mit einer im Vergleich zu anorganischen Festkörpern schmalen Bandbreite gerechnet werden.

Verständlicherweise kommt der gegenseitigen Orientierung der Moleküle große Bedeutung für die Bildung dieser Energiebänder zu. Denn eine Lagerung flacher Moleküle mit den Stirnseiten zueinander würde nicht nur hohe Potentialschwellen zwischen den Molekülen hervorrufen, sondern auch eine Überdeckung der über und unter der Molekülebene schwingenden  $\pi$ -Elektronenwolken weitgehend vermindern. Eine Zusammenlagerung der Farbstoffmole-

küle Ebene an Ebene würde dagegen eine maximal mögliche Vermischung der den Einzelmolekülen zugehörigen  $\pi$ -Elektronenwolken gewährleisten.

Von großer Bedeutung für das hier diskutierte Problem ist nun, daß der Übergang in den kristallinen Zustand die organischen Moleküle oft gerade in die letztgenannte Ordnung bringt:

Die flachen Moleküle schichten sich nicht beliebig, sondern nach einer in der organischen Chemie gültigen Gesetzmäßigkeit, mit ihren Ebenen - gleichsam wie in einer schrägliegenden Geldrolle - aufeinander. Hierdurch liegt die größtmögliche  $\pi$ -Elektronenüberlagerung in vielen organischen Festkörpern vor.

Sehr wahrscheinlich stellt diese Erscheinung ein allgemein ordnendes Prinzip des organischen Kristallisationsprozesses dar, das nur aufgrund von Überlagerungen verschiedener Aggregatgruppen in einer Reihe von Verbindungen noch nicht nachgewiesen werden kann. Zum Beispiel ist die Gesetzmäßigkeit an den Pseudoisocyaninen bewiesen, deren Molekülebenen sich in einem Abstand von  $3,6 \text{ \AA}$  bei einem Winkel von  $59^\circ$  zur Faserachse anordnen. Außerdem läßt die aus Röntgenstrahluntersuchungen gesicherte ebene Struktur der Phthalocyanine (397) eine Aneinanderlagerung der monoklin prismatisch kristallisierenden Moleküle in der Weise erwarten, daß sich die Ebenen in einem Winkel von  $44^\circ$  zur ac-Ebene parallel im Abstand von  $3,5 \text{ \AA}$  zueinanderstellen. Auch die ebenen Basen der Desoxynucleinsäuren (398, 399) folgen diesem Prinzip; vgl. weitere Beispiele in (51).

Im Einklang mit der Bänderhypothese stehen neben den obengenannten Befunden auch Messergebnisse, die eine Richtungsabhängigkeit der Leitfähigkeit (395, 400) sowie eine Übereinstimmung zwischen den Festkörperspektren und den Photoleitungsaktionsspektren erkennen lassen.

Außerdem beweist die beim Übergang zur festen Phase beobachtete Verbreiterung der den Einzelmolekülen zugehörigen Banden, daß eine Aufspaltung der Moleküleigenfunktionen durch die Überlappung der  $\pi$ -Elektronen eingetreten sein muß. D.h., bei der Kristallisation tritt ein Übergang der scharfen Energieniveaus der freien Moleküle in breite, quasi-kontinuierliche Bänder ein, die

auf eine gegenseitige Wechselwirkung der Einzelmoleküle hinweist.

Die Abbildungen 23 und 24, die als Beispiele die Lösungs- und Festkörperspektren von Malachitgrün und Pinacyanol angeben, zeigen, daß der Übergang des Farbstoffs aus der Lösung zum festen Zustand von einer in der Größenordnung  $\Delta \tilde{\nu} \approx 2500$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) ( $\approx 0,3$  eV) liegenden Verbreiterung der länstwelligen Adsorptionsbande begleitet wird.

Eine Änderung der Schwingungsstruktur kann für die Verbreiterung nicht verantwortlich gemacht werden, da beim Abkühlen bis  $-180^{\circ}$  C keine Beeinflussung der Filmextinktionskurve wahrnehmbar ist (51, 401).

### c. Excitonen-Hypothese.

Verschiedene Autoren (221, 328, 402, 403) diskutieren im Zusammenhang mit der Photoleitfähigkeit organischer Verbindungen die primäre Bildung von Excitonen (vgl. hierzu (51)), die an die Oberfläche diffundieren, dort zerfallen und zur Entstehung von Elektronen und Defektelektronen beitragen. Die Wanderung der auf diese Weise sekundär gebildeten elektronischen Ladungsträger wird dann ebenfalls mit dem Bändermodell gedeutet.

Gegen die Excitonentheorie spricht, daß eine Erklärung der Dunkelleitfähigkeit - s. Abschnitt III.2.C.a. - mit dieser Hypothese nicht möglich ist. Auch dürfte im Fall gut photoleitender organischer Farbstoffe, bei denen die Quantenausbeute  $G$  in der Größenordnung von 1 liegt, eine zusätzliche Annahme von nur zum Teil in Ladungsträger zerfallenden Excitonen nicht erforderlich sein. Darüberhinaus fehlen an organischen Farbstoffen auch Hinweise für das Vorhandensein von Excitonenspektren.

### 3. Zusammenhänge zwischen der Leitfähigkeit der Sensibilisatorfarbstoffe und der spektralen Sensibilisierung.

Es wurde bereits erwähnt, daß zwischen der Größenordnung der Photoleitfähigkeit eines Farbstoffs und dessen Sensibilisie-

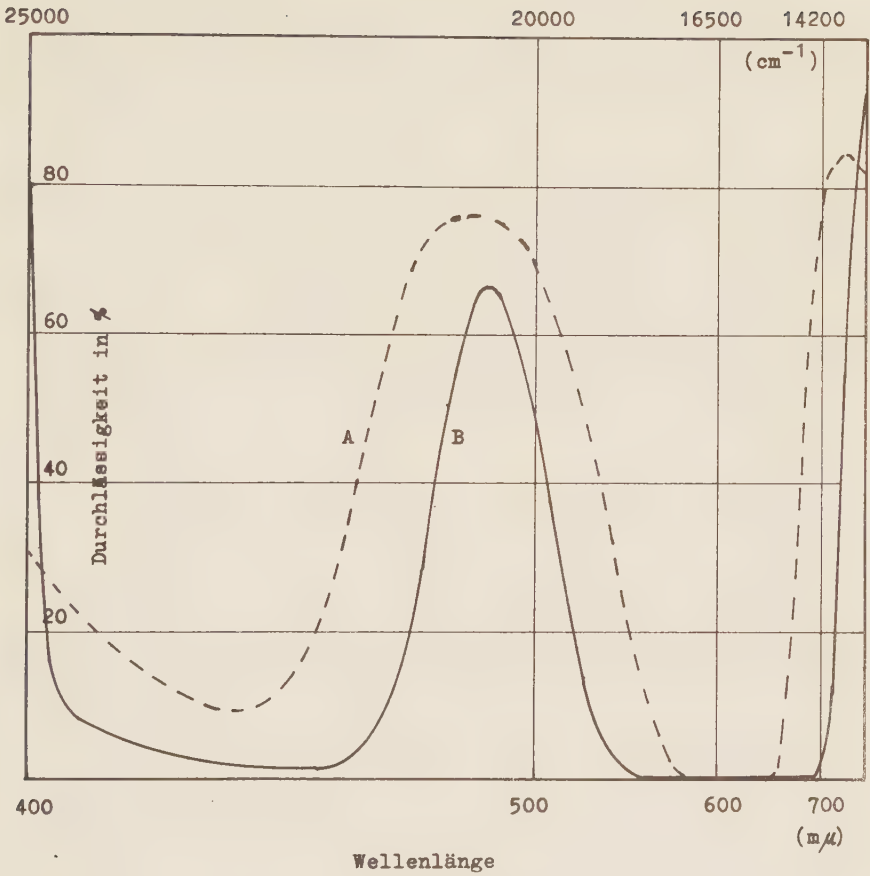


Abb. 23

Malachitgrün. Spektrale Verteilung der Durchlässigkeit.

A. Lösung ( $6,7 \cdot 10^{-5}$  Mol/Ltr.)

B. Schicht ( $10^{-4}$  cm).

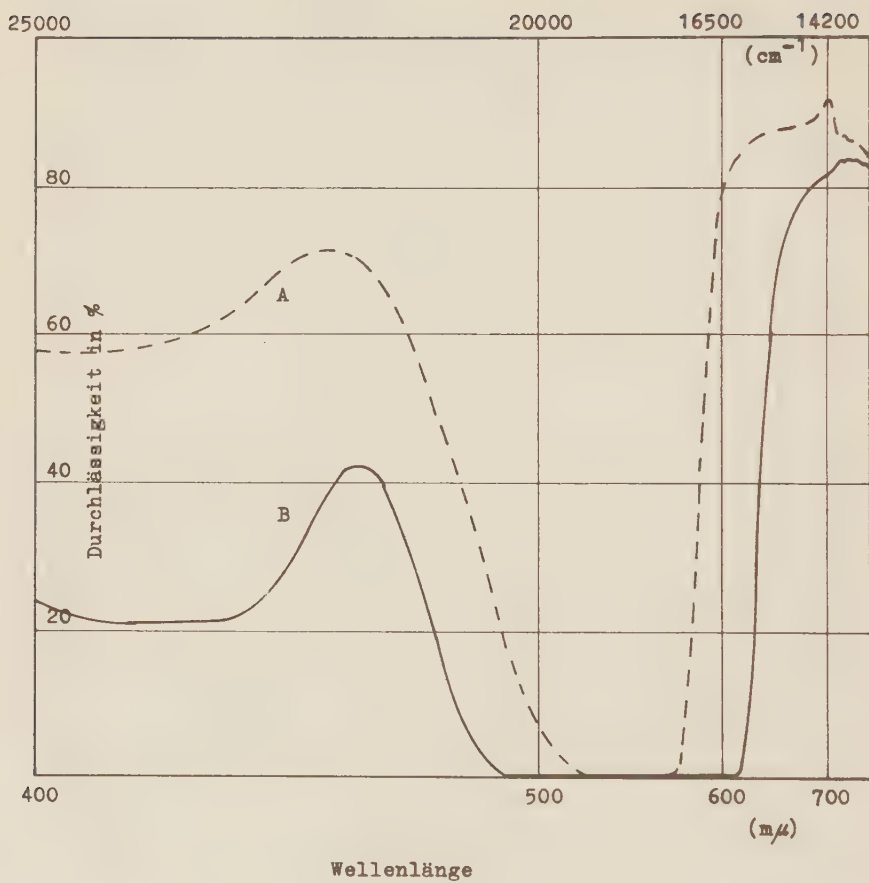


Abb. 24

Rhodamin B. Spektrale Verteilung der Durchlässigkeit.

A. Lösung ( $4,6 \cdot 10^{-5}$  Mol/Ltr.)

B. Schicht ( $10^{-4}$  cm).

rungswirkung kein direkter Zusammenhang festgestellt werden konnte. Dies erscheint verständlich, da zum Zustandekommen einer Sensibilisierungswirkung eine Reihe von Voraussetzungen - enger Kontakt zwischen Farbstoff und AgBr, geeignete Lage der Energieniveaus u.a. (s. Abschnitt I) - erfüllt sein müssen, die bei Messung der Photoleitfähigkeit eines Farbstoffs ohne Bedeutung sind.

Es liegen nun jedoch eine Reihe von Beobachtungen vor, die eine Beziehung zwischen verschiedenen Gesetzmäßigkeiten der spektralen Sensibilisierung einerseits und entsprechenden Effekten der Dunkel- und Photoleitfähigkeit der sensibilisierenden Farbstoffe andererseits erkennen lassen. Dies dürfte ein Hinweis dafür sein, daß sich das elektronische Leitfähigkeitsverhalten der Farbstoffe auf die Sensibilisierungsreaktion auswirkt, und daß dieser Reaktion somit ein elektronischer Mechanismus zugrundeliegt.

#### A. Farbstoff-Dunkelleitfähigkeit und Sensibilisierung.

Von NELSON (404) wurde erstmals über einen Zusammenhang zwischen Dunkelleitfähigkeit und Sensibilisierungswirkung berichtet. Am Beispiel des Pinacyanols, das durch eine spezielle Präparationstechnik in einer gut und schlecht leitenden Form zu erhalten ist (303), konnte der Autor feststellen, daß die Pinacyanol-Modifikation mit der geringeren Dunkelleitfähigkeit einen guten Sensibilisator darstellt, während die Modifikation mit der (etwa nun den Faktor  $10^5$ ) größeren Dunkelleitfähigkeit nicht bzw. nur schwach sensibilisiert.

Wenn dieser Zusammenhang auch nur qualitativen Charakter hat, so zeigt er doch, daß sich bereits das Leitfähigkeitsverhalten des unbelichteten Farbstoffs auf dessen Sensibilisierungsfähigkeit auswirkt.

#### B. Schichtdickenabhängigkeit.

Mit abnehmender Schichtdicke des Farbstoffs nimmt sowohl die Quantenausbeute der Sensibilisierungsreaktion als auch die Quantenausbeute der Photoleitfähigkeit zu (Abschnitt I.2.D. und III.2.C.e.). Die Regel, daß eine maximale Sensibilisierungswir-

kung mit monololekular adsorbierten Farbstoffschichten erreichbar ist, steht somit nicht im Widerspruch zum lichtelektrischen Verhalten der Farbstoffe; denn auch die Quantenausbeute der Photoleitung dürfte im Fall monomolekularer Farbstoffschichten ein Maximum erreichen.

Hierauf weisen nicht nur die Ergebnisse des Abschnitts III.2.C.e. hin, sondern auch die Photoleitungsmessungen von KUHN und Mitarbeitern (251, 405) an monomolekular in Bariumstearat eingebauten Polythienylen. Da das Aktionsspektrum der Bariumstearat/Farbstofflängsfeldzellen vom Absorptionsspektrum des in der Stearatschicht orientiert eingelagerten Farbstoffs abweicht, aber mit dem Lösungsspektrum übereinstimmt, wird nahegelegt, daß bereits eine im Absorptionsspektrum nicht wahrnehmbare Minderheit von Molekülen eine Photoleitung hervorrufen kann. In Übereinstimmung zu dieser Beobachtung steht die Diskussion der evtl. Sensibilisierungswirkung einzelner Farbstoffmoleküle (406).

#### C. Temperaturabhängigkeit.

Die im Vergleich zur Temperaturabhängigkeit unsensibilisierter AgBr-Emulsionen stärkere Temperaturabhängigkeit der sensibilisierten photographischen Empfindlichkeit kann möglicherweise mit der Photoleitfähigkeit des Sensibilisators in Zusammenhang gebracht werden. Die Photoleitfähigkeit der Farbstoffe nimmt mit der Temperatur zu (s. Abschnitt III.2.C.g.), so daß sich bei einer Verbindung zwischen Sensibilisierungswirkung und Photoleitung der Farbstoffe die Temperaturabhängigkeit der Sensibilisierungsreaktion aus dem entsprechenden Effekt des Farbstoffs ergeben könnte.

#### D. Spektralabhängigkeit.

Die Sensibilisierungsreaktion und die Photoleitfähigkeit der Farbstoffe zeigen eine übereinstimmende spektrale Abhängigkeit. Farbstoffaggregate, die sich im Fall der Cyanine bevorzugt an der Halogensilberoberfläche bilden und denen eine ausgeprägte Sensibilisierungswirkung zugeschrieben wird, sind dabei auch

im Aktionsspektrum als J-Banden feststellbar.

Dies beweist, daß die Farbstoffe in verschieden aggregierter Form Photoleiter und Sensibilisatoren sein können.

### E. Supersensibilisierung.

#### a. Zum Zusammenhang zwischen Supersensibilisierung und Farbstoff-Photoleitung.

Aus den bei Zugabe spezieller organischer Verbindungen (o-Chloranil u.a.) beobachtbaren Änderungen der Dunkel- und Photoleitfähigkeit verschiedener Farbstoffe geht hervor, daß der Supersensibilisierungsreaktion eine elektronische Wechselwirkung zwischen Supersensibilisator und Farbstoff zugrundeliegt, die wahrscheinlich über die Beeinflussung der Leitfähigkeit der Farbstoffe auf das sensibilisierte Substrat (AgBr, ZnO u.a.) einwirkt. Die Supersensibilisierungsreaktion erscheint deshalb zur Prüfung des Zusammenhangs zwischen der Sensibilisierungsfähigkeit eines Farbstoffs und dessen Photoleitfähigkeit besonders geeignet.

Zur Veranschaulichung dieses Sachverhalts ist in Abbildung 25 die durch Zugabe von Elektronenakzeptoren (o-Chloranil u.a.) von INOUE (211) gemessene Erhöhung der sensibilisierten Photoleitfähigkeit des ZnO dargestellt, und zum Vergleich hierzu in Abbildung 26 die durch die Elektronenakzeptoren an einem Farbstoffsensibilisator beobachtete Photoleitfähigkeitzunahme angegeben. (Die Sensibilisatoren Rose bengale und Merocyanin FX 30 zählen dabei zu den p-Leitern).

Es liegt nahe, den Supersensibilisierungseffekt als Kriterium für die Anwendbarkeit einer Sensibilisierungshypothese mit heranzuziehen, da angenommen werden kann, daß diejenige Hypothese die experimentellen Befunde am besten wiedergibt, die auch die Zunahme der Sensibilisierungsausbeute bei Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration des Sensibilisators voraussagt.

Dieses Problem wird im IV. Abschnitt näher diskutiert. Im folgenden soll zuerst die Frage behandelt werden, durch welchen Mechanismus die Dunkel- und Photoleitfähigkeit der Sensibilisierungsfarbstoffe bei Zugabe von Spuren bestimmter organischer

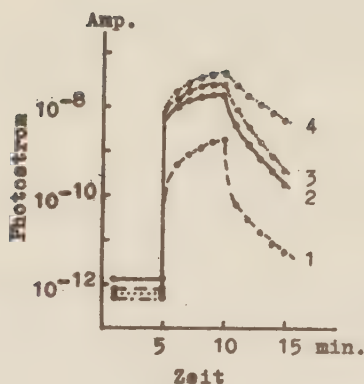


Abb. 25

Einfluß der Dotierung auf die Photoleitfähigkeit von ZnO. Nach INOUE und YAMAGUCHI (211).

- (1) ZnO + Rose bengale
- (2) (1) + 0,01 mol % p-Chloranil
- (3) (1) + 0,01 mol % J<sub>2</sub>
- (4) (1) + 0,01 mol % Phthalsäureanhydrid.

Verbindungen erhöht wird (Dotierungseffekt).

#### b. Gesetzmäßigkeiten des Dotierungseffekts.

Zur Prüfung der Dotierungswirkung wurde jeweils die Photoleitfähigkeit eines Farbstoffs vor und nach Zugabe des Dotierungsmittels gemessen. Der Zusatz des Dotierungsmittels erfolgte dabei entweder durch Sublimation oder durch Aufsprühen einer verdünnten Lösung der Dotierungsverbindung auf die Farbstoffzelle. Es sei darauf hingewiesen, daß dieses Verfahren keine exakten Angaben über die Verteilung des Dotierungsmittels im Farbstoff zuläßt. Die Angaben über die Menge eines Dotierungsmittels (Mole/cm<sup>2</sup>) besagen nur, daß x Mole jeweils unter den

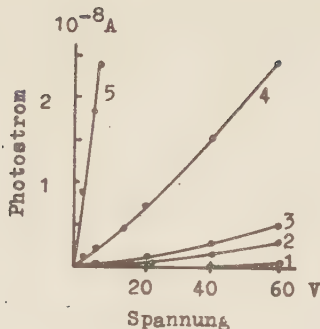


Abb. 26

Merocyanin FX 30 (Formel s. Tabelle 2).

Abhängigkeit des Photostroms von Spannung und Dotierung.  $1,8 \cdot 10^3 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ , ungefiltertes Licht (4000-8000 Å). Querfeldzelle.

- |                                       |                                  |
|---------------------------------------|----------------------------------|
| (1) Undotierter Farbstoff             |                                  |
| (2) (1) + Dibrombernsteinsäure        | ( $10^{-7}$ Mol/ $\text{cm}^2$ ) |
| (3) (1) + Tetraiodphthalsäureanhydrid | ( $10^{-7}$ Mol/ $\text{cm}^2$ ) |
| (4) (1) + o-Chloranil                 | ( $10^{-7}$ Mol/ $\text{cm}^2$ ) |
| (5) (1) + Jod                         | ( $10^{-7}$ Mol/ $\text{cm}^2$ ) |

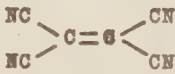
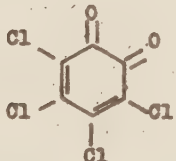
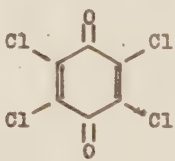
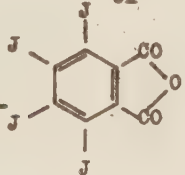
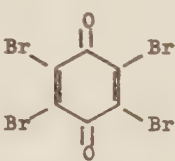
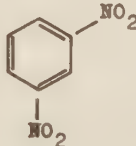
Anmerkung: Die Angabe Mol/ $\text{cm}^2$  bedeutet, daß jeweils x Mole unter den gleichen Bedingungen auf eine  $1 \text{ cm}^2$  große Elektrodenrasterzelle aufgebracht wurden.

gleichen Bedingungen auf ein  $1 \text{ cm}^2$  großes Elektrodenraster aufgebracht wurden.

Ohne Zweifel ist somit bei den Versuchen eine völlige Durchmischung der Farbstoffmoleküle mit dem Dotierungsmittel - im Sinne einer echten Dotierung - nicht gewährleistet. Die Versuche lassen aber trotzdem bereits das Wesentliche des Dotierungseffekts erkennen, wie Messungen an Hochpolymeren, bei denen durch das Herstellungsverfahren eine völlige Durchmischung gegeben ist, bestätigen:

1. Durch Zugabe von Spuren (Größenordnung  $10^{-7}$ - $10^{-8}$  Mole/cm<sup>2</sup>) der in Tabelle 10 zusammengefaßten Elektronenakzeptoren kann die Photoleitfähigkeit der Merocyaninfarbstoffe und der Phthalocyanine um den Faktor 5 bis  $5 \cdot 10^4$  erhöht werden. Vgl. hierzu Tabelle 11.

Tabelle 10 Übersicht einiger zur Dotierung p-leitender Farbstoffe geeigneter Elektronenakzeptoren.

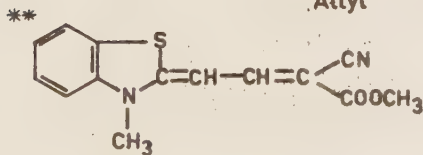
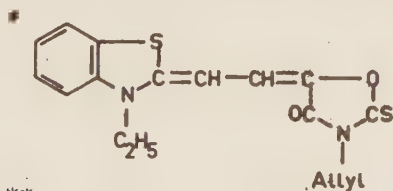
| Verbindung                            | Formel                                                                                                                                                                                                                | Verbindung             | Formel                                                                              |
|---------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Jod                                   |                                                                                                                                                                                                                       | Tetracyano-<br>äthylen |    |
| o-Chloranil                           |                                                                                                                                      | p-Chloranil            |    |
| Tetraiod-<br>phthalsäure-<br>anhydrid |                                                                                                                                      | p-Bromanil             |    |
| Dibrombern-<br>steinsäure             | $\begin{array}{ccccccc} \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} \\ \text{O} & & \text{H} & & \text{H} & & \text{O} \\ & &   & &   & & \\ \text{H} & & \text{Br} & & \text{Br} & & \text{H} \end{array}$ | m-Dinitro-<br>benzol   |  |

Die Farbstoffe dieser Klassen gehören entsprechend zu den von INOUE im Zusammenhang mit dem Supersensibilisierungseffekt geprüften Fluoresceinfarbstoffen (Rose bengale) zu den p-Leitern, wie Messungen der O<sub>2</sub>- bzw. H<sub>2</sub>-Abhängigkeit (51, 267, 288) und

des Halleffekts (311, 374, 375) beweisen.

Tabelle 11

| Farbstoff            | Formel       | Dotiert mit                  | $F = \frac{I_{\text{Phot. dotiert}}}{I_{\text{Phot. undotiert}}}$ |                           |
|----------------------|--------------|------------------------------|-------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| Agfa 10              | s. Tabelle 2 | o-Chloranil                  | 60                                                                |                           |
|                      |              | Jod                          | 1750                                                              |                           |
|                      |              | m-Dinitrobenzol              | 7                                                                 |                           |
| Mero-cyanin FX 30    | s. Tabelle 2 | o-Chloranil                  | 150                                                               |                           |
|                      |              | p-Chloranil                  | 6                                                                 |                           |
| Mero-cyanin FX 36    | s. unten *   | o-Chloranil                  | 50                                                                |                           |
| Mero-cyanin Rie 54/3 | s. unten **  | Tetrajodphthal-säureanhydrid | 100                                                               |                           |
|                      |              | Dibrombernstein-säure        | 100                                                               |                           |
|                      |              | Rhodamin B                   | -                                                                 |                           |
| Phthalo-cyanin       |              | Tetracyanäthylen             | 120                                                               | (407)                     |
|                      |              | o-Chloranil                  | 400                                                               | 5 · 10 <sup>4</sup> (407) |



2. Die verschiedenen Elektronenakzeptoren unterscheiden sich stark in ihrer Dotierungswirksamkeit, wie beispielsweise die Mes-

sungen der Abbildung 26 erkennen lassen. Die stärkste Dotierungswirkung zeigt an den Merocyaninen Jod und p-Chloranil, dann folgen Tetrajodphthalsäureanhydrid, Dibrombernsteinsäure, Tetracyanäthylen, o-Chloranil, o-Bromanil und m-Dinitrobenzol.

3. Eine Änderung des Leitungstyps konnte bisher nicht beobachtet werden (408). Merocyanine und Phthalocyanine sind auch nach der Dotierung p-Leiter.

4. Die Dotierungswirkung ist von der Menge des Dotierungsmittels abhängig. Wie die in Abbildung 27 als Beispiel angegebenen Meßreihen zeigen, nimmt die Photoleitfähigkeit mit der Erhöhung der Menge des Dotierungsmittels zu und nähert sich schließlich einem Sättigungswert.

Durch Dotierungen, die den die Sättigung der Photoleitung bewirkenden Grenzwert übersteigen, wird die Photoleitfähigkeit wieder vermindert, die Dunkelleitfähigkeit jedoch weiter erhöht. Die spezifische Dunkelleitfähigkeit kann dabei z.B. an Phthalocyaninen Werte bis  $10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (undotiert:  $10^{-10} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) erreichen.

5. Die Quantenausbeute  $G$  - s. Abschnitt III.2.C.e. - wird durch Zugabe der Elektronenakzeptoren um Größenordnungen erhöht. Beispielsweise nimmt die aus dem Sättigungsstrom gemessene Quantenausbeute am Merocyanin FX 30 (Formel s. Tabelle 2) von  $G = 10^{-2}$  auf  $G = 0,6$  zu. D.h., weniger gute Farbstoff-Photoleiter können durch Dotierung derart verbessert werden, daß sie mit gut photoleitenden Farbstoffen, wie Malachitgrün oder Finacyanol ( $G: 0,3$  bzw.  $0,5$ ), übereinstimmen.

Hervorzuheben ist, daß  $G$  durch Dotierung auch größer 1 werden kann; z.B. wurde durch Zugabe von Jod am Merocyaninfarbstoff Agfa 10 (Formel s. Tabelle 2)  $G = 2,3$  gemessen.

6. Durch Dotierung werden die Gesetzmäßigkeiten der Photoleitfähigkeit undotierter Farbstoffe - siehe Abschnitt III.2.C. - nicht geändert. Abbildung 28 zeigt beispielsweise, daß auch an

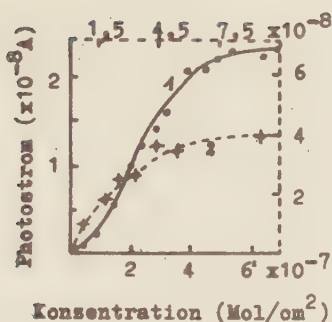


Abb. 27

Merocyanin FX 30 (Formel s. Tabelle 2)

Abhängigkeit des Photostroms von der Konzentration der Dotierungsmittel.

- (1) Farbstoff + o-Chloranil.  $\lambda = 5495 \text{ \AA}$ ,  $157 \cdot 10^{13}$  Quanten/sec  $\cdot \text{cm}^2$ .
- (2) Farbstoff + Jod. Ungefiltertes Licht (4000-8000  $\text{\AA}$ )  $1,8 \cdot 10^3 \mu\text{W/cm}^2$ .

Anmerkung: Die Angabe Mol/cm<sup>2</sup> bedeutet, daß jeweils x Mole unter den gleichen Bedingungen auf eine 1 cm<sup>2</sup> große Elektrodenrasterzelle aufgebracht wurden.

dotierten Farbstoffen bei geringen Feldstärken das Ohmsche Gesetz gültig ist; vgl. hierzu (408, 409).

7. Farbstoffe des n-Typs (z.B. Rhodamin B) lassen sich mit Elektronenakzeptorverbindungen nicht dotieren.

8. Der Dotierungseffekt ist nicht auf Farbstoffe beschränkt, sondern kann sehr wahrscheinlich als ein für die meisten organischen Photoleiter gültiger Effekt angesehen werden. Die hier erhaltenen Ergebnisse sowie Messungen von HOEGL u.a. (409 - 422) am Luvican, mehrkernigen Kohlenwasserstoffen

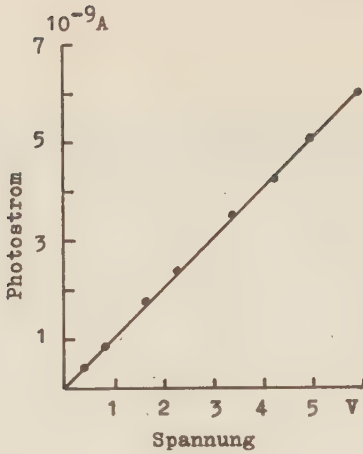


Abb. 28a

Merocyanin A 10 + Jod (Formel s. Tabelle 2)

Photostrom als Funktion der Spannung.

Querfeldzelle (Elektrodenabstand 0,01 cm).

$\lambda = 6000 \text{ \AA}$ .  $120 \cdot 10^{13} \text{ Quanten/sec} \cdot \text{cm}^2$ .

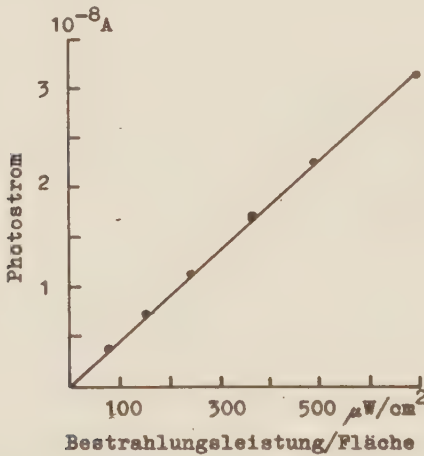


Abb. 28b

Merocyanin A 10 + Jod

Photostrom als Funktion der Bestrahlungs-

leistung ( $\lambda = 6000 \text{ \AA}$ .)

(Violanthren, Perylen) usw. deuten darauf hin,

daß p-leitende organische Verbindungen mit Elektronenakzeptoren und n-leitende mit Elektronendonatoren dotierbar sind.

Bei einer evtl. Verbindung dieser Gesetzmäßigkeit mit der Supersensibilisierung ist anzunehmen,

daß bei der Sensibilisierung anorganischer bzw. organischer Photoleiter (und photographischer Schichten) mit Farbstoffen vom p-Typ (n-Typ) eine Supersensibilisierung vor allem mit Elektronenakzeptor-Verbindungen (Elektronendonator-Verbindungen) erreicht werden kann.

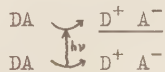
Die Messungen von INOUE u.a. (211, 212) stimmen mit dieser letztgenannten Annahme überein; ihre allgemeine Gültigkeit müßte aber erst noch durch weitere Untersuchungen, wobei vor allem auch photographische Supersensibilisatoren einbezogen werden sollten, bewiesen werden.

### c. Deutung des Dotierungseffekts.

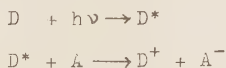
Allgemeines: Dem Dotierungseffekt liegt sehr wahrscheinlich ein Elektronenübergang von dem als Donator wirkenden Farbstoff auf die akzeptormoleküle zugrunde.

Der Übergang ist dabei als lichtinduzierter "Charge-Transfer-Vorgang" (I) im Sinne von MÜLLIKEN (423) und als Folge einer Akzeptorwirkung der Fremdmoleküle (II), wie man sie auch an anorganischen Halbleitern beobachtet (424), aufzufassen:

I. CT-Komplex zwischen Farbstoff (D) - Donator - und Akzeptor (A):



II. "Trap"-Wirkung des Akzeptors A ( $J_2$ , o-Chloranil u.a.)



Eine Entscheidung darüber, welcher dieser beiden Vorgänge den bedeutendsten Anteil am Dotierungseffekt der Farbstoffe hat, läßt sich noch nicht treffen. Das Ergebnis beider Reaktionen ist jedoch gleich: Die Akzeptormoleküle werden durch die Elektronenanregung negativ aufgeladen und die Defektelektronenkonzentration und damit die Leitfähigkeit der p-leitenden Farbstoffe nimmt zu.

Hierauf weisen u.a. ESR-Messungen (407, 421, 425) hin, die eine Erhöhung der Leitfähigkeit mit der Zahl der an Akzeptormoleküle angelagerten Elektronen bei Vergrößerung der Konzentration des Dotierungsmittels erkennen lassen. Auch die umgekehrte Dotierungsmöglichkeit n-leitender organischer Verbindungen (Akzeptoren) mit Elektronendonatoren (409, 422, 426) steht mit der Hypothese im Einklang.

Quantenausbeute  $G > 1$ : Die Quantenausbeute  $G > 1$  dürfte analog wie an anorganischen Photoleitern, z.B. CdS (30, 135), zu erklären sein. Das heißt, durch die weitgehend unbeweglichen, an den Akzeptoren angelagerten Elektronen wird während der Belichtung an der Anode eine negative Raumladung - entsprechend dem Schema der Abbildung 29 - aufgebaut, unter deren Einfluß eine Defektelektroneninjektion von der Anode her eintritt. Daß der letztgenannte Vorgang diskutierbar ist, geht

aus Untersuchungen von KALLMANN, POPE u.a. (427 - 429) hervor, die eine Defektelektronen-Injektion von Elektroden in organische Photoleiter des p-Typs, z.B. ins Anthracen, experimentell bewiesen.

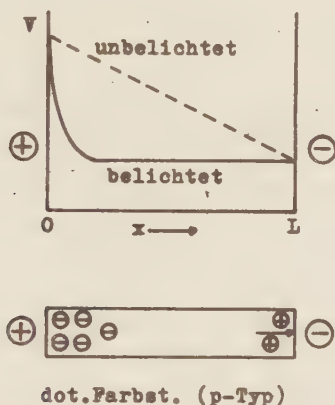


Abb. 29

Schematische Darstellung der Raumladungsverhältnisse im unbelichteten und belichteten dotierten p-leitenden Farbstoff.

Aufgrund dieses Nachlieferungseffekts von Defektelektronen ist ein Defektelektron auch nach Eintritt in die Kathode praktisch noch vorhanden. Da dies formell der Vergrößerung der Lebensdauer  $\tau$  des Ladungsträgers gleichkommt, kann im Fall  $\tau > T$  die nach Gleichung 27 definierte Quantenausbeute (gain factor)  $G$

$$G = \eta \cdot \frac{\tau}{T} \quad (27)$$

größer 1 werden ( $\eta \rightarrow 1$ ).

Gleichung 27 ergibt sich dabei durch Einsetzen der Laufzeit  $T$ , die ein Ladungsträger von der einen zur anderen Elektrode braucht

$$T = L / \mu_e \cdot E, \quad (28)$$

in Gleichung 21.

Angemerkt sei noch, daß dem Dotierungseffekt nicht nur im Zusammenhang mit der Supersensibilisierung Bedeutung zukommt. Der Effekt zeigt auch, welche Verfahren angewendet werden müssen, um in der Zukunft evtl. technisch nutzbare organische Photoleiter erhalten zu können.

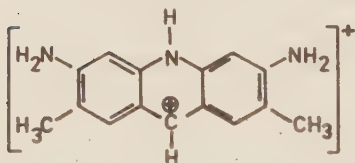
#### F. Zusammenhang zwischen Photoleitung und Desensibilisierung.

Die Möglichkeit eines Vergleichs der Leitfähigkeitseigenschaften sensibilisierender und desensibilisierender Farbstoffe kann nur auf strukturell ähnliche Farbstoffe beschränkt sein; denn deutliche konstitutionelle Unterschiede, wie sie beispielsweise zwischen nichtionogenen Merocyaninen und kationischen Triphenylmethanfarbstoffen vorliegen, lassen von vornherein nicht nur Unterschiede im Leitfähigkeitsverhalten, sondern auch in der photographischen Anwendbarkeit (z.B. infolge abweichender Adsorptionsfähigkeit u.a.) erwarten, die eine Diskussion erschweren würden.

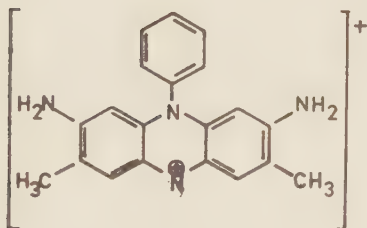
In Tabelle 12 sind einige strukturell ähnliche Farbstoffe zusammengestellt, die für einen Vergleich geeignet erscheinen.

Tabelle 12

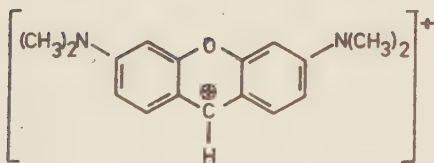
| Vergleich | Farbstoff   | Photogr. Verhalten | Abs.Max     | Leitfähigkeit |
|-----------|-------------|--------------------|-------------|---------------|
| 1.        | Acridingelb | Sensibilisator     | 456 m $\mu$ | p-Typ         |



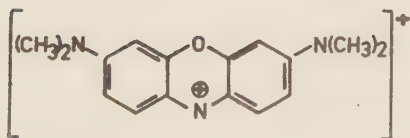
| Vergleich | Farbstoff | Photogr.<br>Verhalten | Abs.Max      | Leitfäh-<br>igkeit |
|-----------|-----------|-----------------------|--------------|--------------------|
|           | Safranin  | Desensibilisator      | 539. m $\mu$ | n-Typ              |



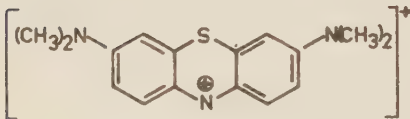
|    |           |                |             |       |
|----|-----------|----------------|-------------|-------|
| 2. | Pyronin G | Sensibilisator | 550 m $\mu$ | p-Typ |
|----|-----------|----------------|-------------|-------|



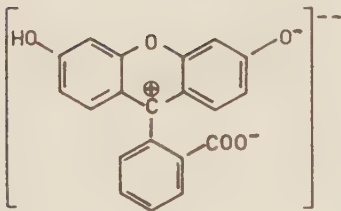
|  |           |                  |             |         |
|--|-----------|------------------|-------------|---------|
|  | Capriblau | Desensibilisator | 665 m $\mu$ | (n-Typ) |
|--|-----------|------------------|-------------|---------|



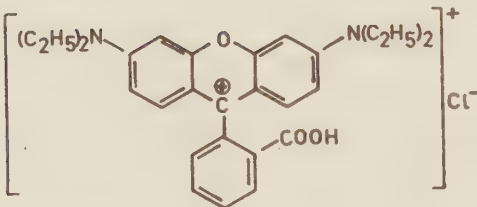
| Vergleich | Farbstoff    | Photogr.<br>Verhalten | Abs.Max     | Leitföh-<br>igkeit |
|-----------|--------------|-----------------------|-------------|--------------------|
|           | Methylenblau | Desensibilisator      | 667 m $\mu$ | n-Typ              |



|    |             |                |             |       |
|----|-------------|----------------|-------------|-------|
| 3. | Fluorescein | Sensibilisator | 490 m $\mu$ | p-Typ |
|----|-------------|----------------|-------------|-------|



|    |            |                                                     |             |       |
|----|------------|-----------------------------------------------------|-------------|-------|
| 4. | Rhodamin B | Desensibilisator<br>(aber auch Sensi-<br>bilisator) | 550 m $\mu$ | n-Typ |
|----|------------|-----------------------------------------------------|-------------|-------|



Aus den Beispielen 1 und 2 geht hervor, daß ein Ersatz des von den auxochromen Gruppen positiv induzierten brückenbildenden Kohlenstoffatoms durch ein Stickstoffatom nicht nur das Absorptionsmaximum um etwa 100 m $\mu$  langwellig verschiebt, sondern auch eine desensibilisierende Wirkung hervorruft.

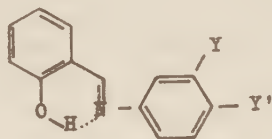
Die langwellige Verschiebung läßt sich nach dem Elektronengasmodell dadurch erklären, daß das N-Atom aufgrund der im Vergleich zur Methingruppe größeren Elektronenaffinität einen Elektronensog auf das in der Konjugationskette schwingende Elektronengas ausübt und hierbei das Anregungsniveau senkt, da die Dichteverteilung der Elektronen in den angegebenen Farbstoffen gerade im Anregungszustand am N-Atom eine Anhäufungsstelle aufweist (51). Auf den Grundzustand wirkt sich der Einbau des Heteratoms nicht aus, da hier ein Dichteminimum an der Stelle des mittleren Atoms liegt.

Bemerkenswerterweise zeigen die letztgenannten Farbstoffe nicht nur desensibilisierende Eigenschaften, sondern auch das Verhalten von organischen Photoleitern des n-Typs, während die konstitutionell analogen sensibilisierenden Verbindungen, die an Stelle des mittleren N-Atoms ein C-Atom haben, zu den p-Leitern gehören.

Diese Feststellung darf, da es sich hier nur um einen Vergleich von konstitutionell ähnlichen Farbstoffen handelt, nicht verallgemeinert werden, beispielsweise in der Weise, daß allgemein Sensibilisatoren p-Leiter und Desensibilisatoren n-Leiter sind. Bei einer Einstufung in n- und p-leitende Farbstoffe muß ja auch u.a. der Einfluß fehlgeordneter Kationen oder Anionen, die als Donatoren oder Akzeptoren wirken können (z.B. im Rhodamin B bzw. Fluorescein der Tabelle 12) mit berücksichtigt werden. Die Bedeutung der Beobachtung liegt mehr darin, daß sie eventuell einen Hinweis auf den Desensibilisierungsmechanismus und auf das Zustandekommen des n- und p-Leitungstyps derjenigen organischen Photoleiter geben kann, bei denen der Einfluß kationischer oder anionischer Störstellen (wie in Merocyaninen) entfällt.

Die durch Einführung eines N-Atoms hervorgerufenen desensibilisierenden Eigenschaften der Farbstoffe deuten z.B. darauf

hin, daß eine desensibilisierende Wirkung innerhalb konstitutionell ähnlicher Farbstoffe durch Vergrößerung der Elektronenaffinität erreicht werden kann. Farbstoffe mit stark elektronenanziehenden Gruppen - z.B. Nitrogruppen - stellen deshalb auch von vornherein kräftige Desensibilisatoren dar. Es ist auffallend, daß dieses Verhalten von einer Änderung der Photoleitfähigkeit begleitet wird, die sehr wahrscheinlich ihre Ursache in der Vergrößerung der Elektronenaffinität des brückenbildenden Atoms und nicht in schwer erfaßbaren konstitutionellen Abweichungen (unterschiedliche Aneinanderlagerung der Moleküle usw. (430)) hat. Inwieweit diese Änderung mit der an verschieden substituierten Anilen



Y' bzw. Y:  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{CH}_3$ , Cl,  $-\text{Br}$ ,  $-\text{NO}_2$

bestehenden Beziehung zusammenhängt, die zwischen  $\log \sigma_D$  und den Hammett-Konstanten\*) ( $\log \epsilon$ ) der m- und p- Substituenten - Abnahme der Dunkelleitfähigkeit mit Vergrößerung von  $\epsilon$  - beobachtet wurde (431), steht dahin. Unter der Annahme einer p-Leitung der Anile könnte die durch stärker elektronenanziehende Substituenten ( $\epsilon$ :  $\text{CH}_3 < \text{H} < \text{OCH}_3 < \text{Cl} < \text{Br} < \text{NO}_2$ ) bewirkte Minderung der Dunkelleitfähigkeit auf eine mit der Positivierung des N-Atoms zunehmende Hemmung des zwischenmolekularen Defektelektronentransports rückführbar sein. Und bei einer Übertragung dieser Hypothese auf die Farbstoffe, bei denen die Positivierung des brückenbildenden Atoms nicht durch Änderung der Substituenten, sondern durch Ersetzen des C durch N erfolgt, wäre somit aus analogen Gründen ebenfalls eine Abnahme der Defektelektronenbeweglichkeit diskutierbar. Da sich gleichzeitig infolge Senkung der Anregungszustände die Wahrscheinlichkeit für die Überlappung der  $\pi$ -Elektronenwolken der

\*) Unter der Hammettkonstante versteht man eine aus dem Dissoziationsgleichgewicht der substituierten Benzoesäure abgeleitete Konstante, die für verschiedene Substituenten die relative Elektronendichte an der in m- oder p-Stellung zum Substituenten befindlichen Reaktionsstelle eines Moleküls angibt.

Anregungszustände vergrößert, ist dagegen in diesen Verbindungen mit einer erhöhten Beweglichkeit der  $\pi$ -Elektronen im Leitungsband zu rechnen. D.h., durch die Substitution kann das Verhältnis  $\mu_{\oplus} : \mu_{\ominus}$  geändert werden.

Als Hinweis für die Richtigkeit dieser Annahme sind möglicherweise die von KEPLER (395) am Anthracen gemessenen Beweglichkeiten  $\mu_{\oplus}$  und  $\mu_{\ominus}$  anzusehen: Senkrecht zur ab-Ebene gilt  $\mu_{\oplus} = 0,4 \text{ (cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}\text{)}$ ,  $\mu_{\ominus} = 0,3 \text{ (cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}\text{)}$  während parallel zur ab-Ebene  $\mu_{\oplus} = 1,3 \text{ (cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}\text{)}$  und  $\mu_{\ominus} = 2,0 \text{ (cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}\text{)}$ . Auch die Beobachtung einer n-Leitung des eine  $\text{NO}_2$ -Gruppe enthaltenden Desensibilisators Finakryptolgrün würde mit der Hypothese übereinstimmen.

Zusammenfassend lassen diese Ergebnisse jedenfalls erkennen, daß das Leitfähigkeitsverhalten der reinen sensibilisierenden oder desensibilisierenden Farbstoffe mit den photographischen Eigenschaften der Farbstoffe in Zusammenhang steht. Hierauf deuten auch Untersuchungen von WILK (432) hin. Der Autor konnte nämlich die Gültigkeit der (durch Gleichung 29) wiedergegebenen empirischen Beziehung zwischen der Leitfähigkeit (ausgedrückt durch  $I_{\text{Phot}}/I_{\text{Dunkel}}$ ) und der aus der Verschiebung der Absorptionsbande ( $\Delta h \text{ [kcal]}$ ) bei Änderung des Lösungsmittels gemessenen Polarisierbarkeit für Sensibilisatoren, aber nicht für Desensibilisatoren, beweisen.

$$I_{\text{Phot}}/I_{\text{D}} = k \cdot (\Delta h)^2 - 1 \quad k = 1,3 \quad (29)$$

#### 4. Zum Energieproblem bei der spektralen Sensibilisierung.

##### A. Definitionen.

Die Diskussion über die absolute Lage der Energieniveaus in den organischen Farbstoffen ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht abgeschlossen. Die gegen die Elektronenübertragungshypothese der Sensibilisierung sprechende Annahme, daß das Farbstoffgrundniveau (beispielsweise der Merocyanine) 7,35 eV unter der Ionisierungsgrenze liegen soll (168), dürfte jedoch sicher als überholt gelten.

Für die Betrachtung des Problems erweist sich als günstig, die Farbstoffe wie anorganische Halbleiter zu betrachten und diesel-

ben Verfahren wie bei diesen zur Bestimmung der Lage der Energieniveaus anzuwenden.

In Analogie zu anorganischen Festkörpern werden dabei auch am organischen System makroskopische Raumladungen, Doppelschichten usw. die einem Elektron aufgrund des periodischen Gitterpotentials zugehörige Energie beeinflussen. Führt man zur Berücksichtigung dieses Einflusses das elektrostatische Potential bzw. Makropotential  $\Psi$  ein (383), so sind die chemischen Bindungsenergien der Elektronen exakt von diesem Potential aus zu rechnen und für die Gesamtenergie eines Elektrons gilt deshalb (vgl. Diskussion in (51)):

$$E_{\text{Gesamt}} = E - e \Psi \quad (30)$$

$$E \text{ (z.B. } E_L, E_D) < 0 \text{ und } \Psi \leq 0.$$

Jede durch irgendwelche Ladungen (Adsorption u.a.) bedingte Änderung von  $\Psi$  ruft analoge Verschiebungen aller Energieniveaus hervor. Überlegungen, die beispielsweise zur Erklärung des Regenerationsprozesses bei der Sensibilisierung eine unterschiedliche Verschiebung der Energiebänder des Silberhalogenids annehmen (433), dürften deshalb nicht den wirklichen Verhältnissen entsprechen.

Da in der Literatur über die Energiegrößen der organischen festen Farbstoffe keine Einheitlichkeit besteht - vgl. z.B. (199, 271) - sollen diese Größen hier kurz zusammengestellt werden (s. auch Abbildung 30).

#### Thermische Austrittsarbeit $W_{\text{therm}}$

Die thermische Elektronenaustrittsarbeit  $W_{\text{therm}}$  ist als die Energie definiert, die zur thermischen Ablösung eines Elektrons aus einem Festkörper aufgewendet werden muß.  $W_{\text{therm}}$  entspricht somit der Energiedifferenz zwischen der (eventuell durch einen Doppelschicht-Potentialsprung  $D$  beeinflussen) elektrostatischen Energie  $-e \Psi$  und der Fermi-Energie  $E_F$ . Die Elektronenaustrittsarbeit kann aus dem Kontaktpotential ( $e \cdot$  Voltspannung) zweier Stoffe im Vakuum bestimmt werden,

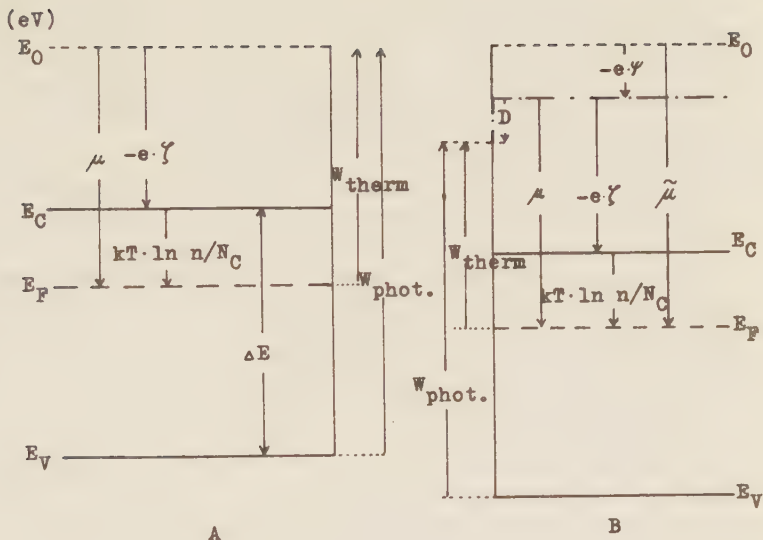


Abb. 30

Energiebänderdiagramm (Bezeichnungen s. Text).

A. Makropotential  $\Psi = 0$ . B. Positive Aufladung der Oberfläche ( $\Psi > 0$ ).

wenn die Austrittsarbeit eines dieser Festkörper bekannt ist. Zwei Verfahren finden hierbei an Farbstoffen Anwendung: Einmal die THOMSONSche Vibrationsmethode, bei der die an einem schwingenden Kondensator auftretende Voltspannung durch eine Gegenspannung kompensiert wird (168). Zum anderen die Aufnahme einer Stromspannungs-Kennlinie bei lichtelektrischer - vgl. Abschnitt III.2.C.h. (382) - oder thermischer (271) Auslösung von Elektronen.

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß den bei thermischer Auslösung von Elektronen aus einer Bezugselektrode gegen Farbstoffschichten gemessenen Stromspannungs-Kennlinien Angaben über die Farbstoff-Elektronenaffinitäten entnommen

wurden (271). Diese Deutung dürfte jedoch nur im Fall von n-Leitern, deren Fermi-Niveau  $E_F$  nahe am Leitungsbandrand  $E_C$  liegt, möglich sein.

### Fermi-Energie $E_F$ (chemisches bzw. elektrochemisches Potential).

Im Fall der Ausschaltung von Störungen durch adsorbierte Gase usw. entspricht  $W_{\text{therm}}$  der Fermi-Energie  $E_F$ . Der Kenntnis dieser Energiegröße kommt - abgesehen von den Angaben über die Niveaubesetzung - vor allem zur Beschreibung von in Kontakt stehenden Systemen große Bedeutung zu. Es darf aber nicht übersehen werden, daß aufgrund der an Farbstoffen schwierigen Messung von  $W_{\text{therm}}$  (u.a. infolge Beeinflussung adsorbierter Gase (434a), die hier durch Glühen nicht entfernt werden können) die in der Literatur angegebenen Werte der Fermi-Energien von Farbstoffen stark streuen (434). Aus Abschnitt III.2.C.h. geht jedoch hervor, daß das Fermi-Niveau belichteter n-leitender Farbstoffe in Übereinstimmung zur Theorie in der Nähe des Leitungsbandes liegt, und bei p-leitenden Farbstoffen in Richtung auf das Grundband zu verschoben ist.

Angemerkt sei noch, daß die Fermi-Energie dem chemischen Potential  $\mu$  der Ladungsträger

$$(E_F \equiv) \mu = E_C + kT \ln n/N_C \quad [\text{eV}] \quad (31)$$

bzw. beim Vorhandensein eines elektrostatischen Energieanteils (Makropotentials) -  $e \cdot \psi$  dem (auf  $E_C$  bezogenem) elektrochemischen Potential entspricht:

$$(E_F \equiv) \tilde{\mu} = -e\psi + E_C + kT \ln n/N_C \quad [\text{eV}] \quad (32)$$

### Photoelektrische Aktivierungsenergie $W_{\text{Phot}}$ .

Unter der photoelektrischen Aktivierungsenergie versteht man die aus der langwelligen Grenze des äußeren Photoeffekts be-

stimmbare Energie, die zur Photoemission eines Elektrons aufgewendet werden muß. Während beim Metall  $W_{\text{Phot}}$  mit  $W_{\text{therm}}$  übereinstimmt, ist dies beim Farbstoff sicher nicht der Fall, da hier die lichtelektrische Emission von Störstellenniveaus (386, 435) oder vom vollbesetzten Valenzband (382), nicht aber vom Fermi-Niveau aus erfolgt. Bei Photoemission vom Valenzband aus ist  $W_{\text{Phot}}$  mit der Ionisierungsenergie  $I$  identisch und kann somit zur Bestimmung der Lage des Valenzbands  $E_V$  verwendet werden.

Obwohl sich bereits eine Reihe von Untersuchungen mit der Frage der Ionisierungsenergien organischer Verbindungen befaßten (271, 434 - 447), weichen die in der Literatur bisher angegebenen Werte oft stark voneinander ab. Weitere Messungen sind deshalb erforderlich.

### Elektronenaffinität $-e\zeta$ .

Die Elektronenaffinität  $-e\zeta$  ist mit der Energie  $E_C$  der unteren Kante des Leitungsbands eines Farbstoffs identisch. Wie bereits erwähnt erlaubt die von NELSON (271) angewandte Methode (Messung der Stromspannungs-Kennlinien bei thermischer Auslösung von Elektronen) nur in Sonderfällen Hinweise auf die Elektronenaffinität. Als bessere Näherung können die aus der Differenz zwischen photoelektrischer Aktivierungsenergie  $W_{\text{Phot}}$  und Energieabstand  $\Delta E$  nach Gleichung 33 abgeleiteten Werte angesehen werden:

$$-e\zeta = W_{\text{Phot}} - \Delta E \quad [\text{eV}] \quad (33)$$

Messungen von  $\zeta$  über das polarographische kathodische Halbstufenpotential (77, 100, 448) dürften mehr für Vergleichsmessungen innerhalb homologer Reihen geeignet sein.

### Energiebänderabstand $\Delta E$ .

Der Abstand zwischen dem Grund- und Leitungsband  $\Delta E = E_C - E_V$ , dem u.a. für die Bestimmung der Elektronenaffinität in festen

Farbstoffen Bedeutung zukommt, kann einmal aus dem Absorptionsspektrum durch Messung der Grenzwellenlänge  $\lambda_g$  erhalten werden. Abbildung 31 zeigt diese Möglichkeit am Beispiel einer Kristallviolettsschicht.

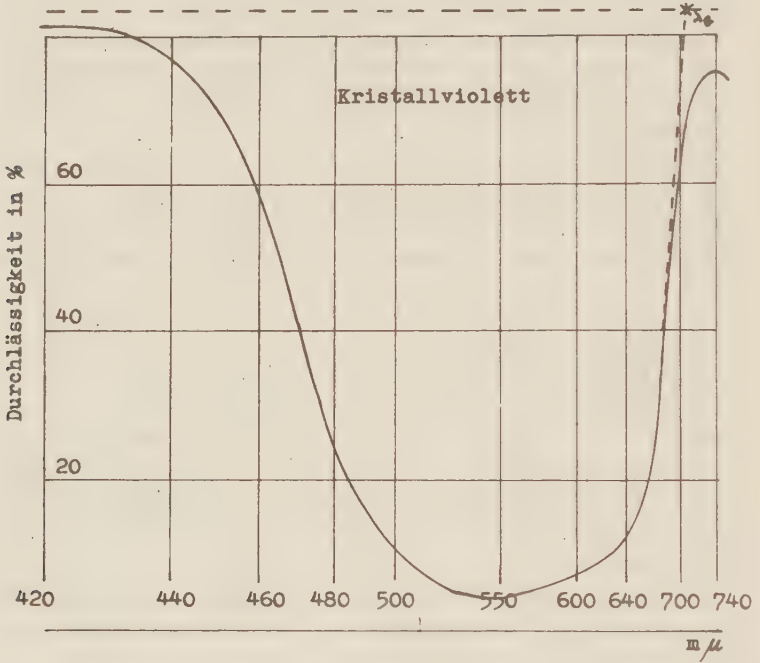


Abb. 31

Kristallviolett. Spektrale Abhängigkeit der Durchlässigkeit. (Schichtdicke  $10^{-4}$  cm).

Zum anderen führt auch die langwellige Grenze  $\lambda_g^*$  der Photoleitfähigkeit zu  $\Delta E$ , wenn sich eine Störstellenabsorption als Ursache der Photoleitung ausschließen läßt.

#### B. Bisherige Ergebnisse.

Zur Übersicht gibt Tabelle 13 einige der bisher an Farbstoffen erhaltenen Energiegrößen an.

Tabelle 13 Energiegrößen einiger organischer Farbstoffe.

| Farbstoff           | Typ | $E_F$<br>( $W_{therm}$ )<br>[eV] | $E_V$<br>( $W_{Phot}$ )<br>[eV] | $E_L$<br>( $-e\phi$ )<br>[eV] | $\Delta E$<br>[eV] | Literatur     |
|---------------------|-----|----------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|--------------------|---------------|
| Rhodamin B          | n   | 4,45                             | 5,2                             | 3,2                           | 2,0                | (161,168)     |
|                     |     | 4,6                              | 5,1                             | -                             | -                  | (445)         |
|                     |     | 3,5*                             | -                               | -                             | 2,0                |               |
| Erythrosin          | p   | 4,64                             | 5,5                             | 3,3                           | 2,2                | (168)         |
|                     |     | -                                | 5,5                             | 3,4                           | 2,0                | (445)         |
|                     |     | 4,5*                             | -                               | -                             | 2,0                |               |
| Malachitgrün        | n   | 4,86                             | -                               | -                             | 2,0                | (168)         |
|                     |     | 4,6                              | 5,2                             | -                             | -                  | (445)         |
|                     |     | -                                | 5,2                             | 3,2                           | 1,6                | (444)         |
|                     |     | 3,8*                             | -                               | -                             | 1,6                |               |
| Pinacyanol          | n   | 4,55                             | 4,9                             | 3,1                           | 1,8                | (168)         |
|                     |     | -                                | 7,28                            | 5,1                           | -                  | (168)         |
|                     |     | 5,3                              | 5,6                             | 3,3                           | 2,3                | (445)         |
|                     |     | 3,5*                             | -                               | -                             | 1,6                |               |
| Kristallviolett     | n   | 3,32                             | 5,1                             | 3,0                           | 1,7                | (271,403,447) |
|                     |     | 4,5                              | 5,0                             | -                             | -                  | (271)         |
|                     |     | 3,8*                             | -                               | -                             | 1,7                |               |
| Merocyanin          | p   | -                                | 5,8                             | 3,5                           | 2,3                | (168)         |
|                     |     | -                                | 7,35                            | 4,8                           | -                  | (168)         |
|                     |     | 5,3                              | 5,6                             | 3,3                           | 2,3                | (445)         |
| Merocyanin<br>FX 79 | p   | 4,5*                             | -                               | -                             | 1,9                |               |
| Phthalocyanin       | p   | -                                | 6,0                             | 4,3                           | 1,7                | (168)         |
|                     |     | 4,5                              | -                               | -                             | 1,7                |               |
| Phenosafranin       | n   | 5,0                              | 5,4                             | 3,3                           | 2,1                | (445)         |
|                     |     | 3,9*                             | -                               | -                             | -                  |               |
| Methylenblau        | n   | 5,2                              | 5,4                             | 3,6                           | 1,8                | (445)         |

| Farbstoff | Typ | $E_F$<br>( $W_{therm}$ )<br>[eV] | $E_V$<br>( $W_{Phot}$ )<br>[eV] | $E_L$<br>( $-e\phi$ )<br>[eV] | $\Delta E$<br>[eV] | Literatur             |
|-----------|-----|----------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|--------------------|-----------------------|
| AgBr      | (p) |                                  | 6,0                             | 3,5                           | 2,5                | (161,168,<br>271,442) |
| TlJ       | p   | 5,4                              | 5,6                             | 3,0                           | 2,5                | (70,168)              |
| CdS       | n   | -                                | -                               | 3,5                           | -                  | (271)                 |
| ZnO       | n   | 4,84                             | 7,3                             | 4,3                           | 3,0                | (70,168)              |
|           |     | -                                | 6,3                             | -                             | -                  | (443)                 |

Anmerkung:\* Werte für belichtete Farbstoffe.

Die Tabelle zeigt folgendes:

1. In Übereinstimmung mit der SCHEIBESchen Regel ist die untere Kante des Leitfähigkeitsbands der Farbstoffschichten (gegeben durch die Elektronenaffinität) etwa 3 bis 3,5 eV von der Ionisierungsgrenze entfernt. Dies beweist, daß die SCHEIBESche Regel nicht nur für das einzelne Farbstoffmolekül, sondern auch für die in Schichten aggregierten Moleküle gilt.

2. Das erste Anregungsniveau bzw. Leitfähigkeitsband der Farbstoffe liegt, wie der Vergleich mit den Energieniveaus im AgBr und anderen Halbleitern erkennen läßt (vgl. Abbildung 32), über bzw. in der Nähe des Leitfähigkeitsbands des AgBr, TlJ, CdS und ZnO. Die von COULSON u.a. etwa 4-6 eV unter der Ionisierungsgrenze, d.h. unter dem AgBr-Leitungsband, angenommene Lage des Farbstoffanregungsniveaus, die ein Argument gegen einen Elektronenübergang vom Farbstoff zum Halbleiter darstellte und zur Aufgabe der Elektronenübertragungstheorie führte, entspricht somit nicht den in Farbstoffen vorliegenden Verhältnissen. Das heißt, energetisch ist ein Elektronenübergang vom Farbstoff zum AgBr und zu anderen Halbleitern (CdS u.a.) möglich.

3. Die Werte der durch die thermische Austrittsarbeit gegebenen Fermi-Niveaus einzelner Farbstoffe streuen stark, so daß

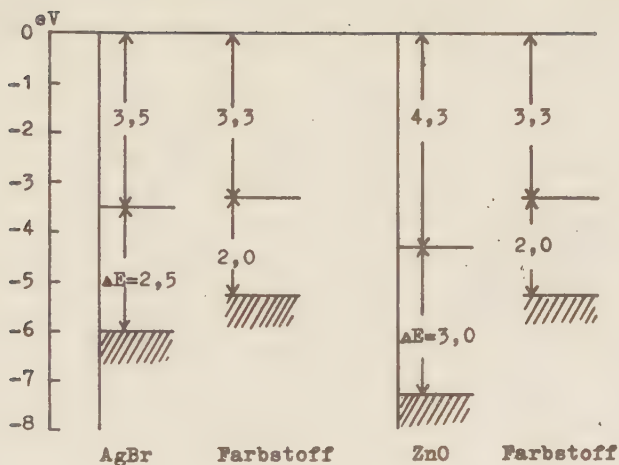


Abb. 32

Energiebänderdiagramm in AgBr/Farbstoff- und ZnO/Farbstoff-Systemen.

weitere Messungen zur genauen Festlegung von  $E_F$  erforderlich sind.

#### IV. Zum pn-Mechanismus der spektralen Sensibilisierung.

Wenn auch die Photoleitfähigkeit der organischen Farbstoffe und die Lage der Energieniveaus in den Sensibilisator/Halbleiter-Systemen als Beweis für verschiedene Teilreaktionen des ursprünglich diskutierten elektronischen Sensibilisierungsmechanismus angesehen werden können (Bildung und Wanderung elektronischer Ladungsträger im Sensibilisator, energetische Möglichkeit des Elektronenübergangs), so bleiben doch noch eine Reihe von Fragen offen: Beispielsweise die

**Sensibilisierungsmöglichkeit von p-Leitern, die einem Defekt-elektronenübergang vom Farbstoff zum Halbleiter gleichkommt, oder das Problem der mehrmaligen Reaktionsfähigkeit (Regeneration) eines Farbstoffs.**

Zur Klärung dieser Fragen wurde nun versucht, die zwischen sensibilisierendem Farbstoff und anorganischem Halbleiter bei Belichtung ablaufenden elektronischen Vorgänge direkt an Modellen sensibilisierter Systeme, die aus Kombinationen anorganischer und organischer Photoleiter bestehen, der Messung zugänglich zu machen und theoretisch zu erfassen; denn die Analogie des elektrischen Verhaltens organischer und anorganischer Photoleiter (z.B. in bezug auf n- und p-Leitung) legt die Annahme nahe, daß Kombinationen n- oder p-leitender Farbstoffschichten mit p- oder n-leitenden anorganischen (oder organischen) Photoleitern bei Belichtung photovoltaische Effekte ergeben müßten, wie es in anorganischen pn-Systemen der Fall ist.

## 1. Untersuchungen an Modellanordnungen sensibilisierter Systeme.

### A. Meßanordnung.

Zur Prüfung des elektrischen Verhaltens der Kombinationen aus anorganischen und organischen Photoleitern wurden die in Abbildung 33 schematisch gezeigten Anordnungen verwendet (30).

Bei der 1. Anordnung befinden sich zwischen zwei, etwa 0,3 - 1 mm voneinander entfernten, auf Glas oder Quarz aufgebrachten Elektroden eine Halbleiter- und eine Farbstoffschicht in Reihe nebeneinander. Die bei Belichtung der Anordnung gebildeten Photospannungen und Photoströme werden mit einem Schwingkondensatorelektrometer bzw. einem Galvanometer entsprechender Empfindlichkeit gemessen.

Wegen der Hochohmigkeit der Farbstoffkomponenten muß der vom Farbstoff überbrückte Abstand zwischen dem Halbleiter und der Elektrode möglichst gering - kleiner 0,2 mm - gehalten werden. Bemerkt sei, daß das Aufbringen von Farbstoffen aus einer Lösung - z.B. von Malachitgrün, Pinacyanol u.a. - in den zwischen

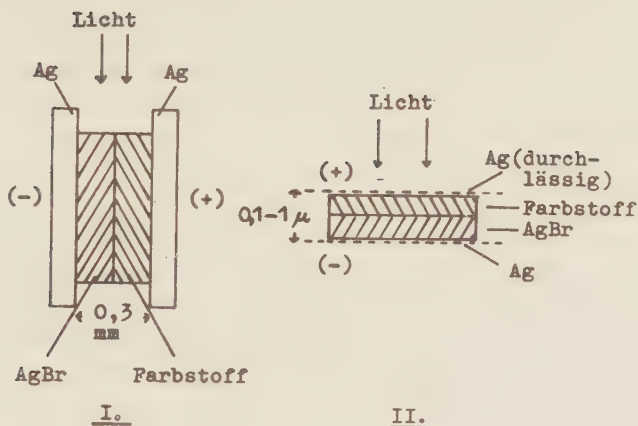


Abb. 33.

Schema der Meßanordnungen zur Bestimmung des photovoltaischen Effekts anorganisch/organischer Systeme.

Halbleiter und Elektrode befindlichen schmalen Spalt problematisch ist; u.a. läßt sich eine Überdeckung des anorganischen Materials nicht vermeiden. Die Untersuchungen mußten deshalb vorerst in der Hauptsache auf sublimierbare Farbstoffe (Phthalocyanine, Rhodamine und Merocyanine) beschränkt bleiben.

Ohne Zweifel kann diese Anordnung nur als ein stark vereinfachtes Modell eines durch Farbstoffzugabe sensibilisierten Photoleiters angesehen werden. Die Anordnung ermöglicht aber eine Prüfung von Halbleiter/Farbstoff-Kombinationen in übersichtlicher Weise und unter weitgehender Ausschaltung störender Grenzschichten.

Die 2. Anordnung stellt eine bessere Nachbildung des sensibilisierten Halbleitersystems dar als das vorstehende Modell, da

die Halbleiterschicht und die etwa  $0,1 - 1\mu$  dicke Farbstoffschicht wie in einem sensibilisierten Halbleiter übereinander angeordnet sind. Die im Licht gebildeten Ladungen werden dabei mittels zweier aufgedampfter halbdurchlässiger Elektroden (Ag, Pb) abgeführt und die Kurzschlußströme und Leerlaufspannungen wie oben mit einem empfindlichen Galvanometer bzw. mit einem Elektrometer gemessen und mittels eines Registriergeräts aufgezeichnet.

Der Unterschied zwischen dieser Anordnung und den spektral sensibilisierten Systemen besteht - abgesehen von den zusätzlich angebrachten Meßelektroden - nur darin, daß der an den Halbleitern adsorbierte Farbstoff in der Praxis meist eine geringere Schichtdicke aufweist als im Modell, obwohl Sensibilisierungseffekte mit Farbstoffschicht n in der Größenordnung von  $1\mu$  durchaus möglich sind (vgl. Abbildung 3). Es dürfte jedoch nicht anzunehmen sein, daß beim Übergang zu dünneren, aber noch mehrmolekularen Schichten eine grundsätzliche Änderung der am Modell beobachteten Vorgänge zwischen Farbstoff und Halbleiter eintritt; denn weder im photographischen Verhalten noch in der Leitfähigkeit konnten prinzipielle Änderungen bei Verringerung der Schichtdicke beobachtet werden.

Erst beim Übergang zu monomolekularen Farbstoffschichten bzw. zu aggregierten Farbstoffgruppen können prinzipielle Abweichungen von vornherein nicht ausgeschlossen werden, da sich bei einigen Farbstoffen (speziell bei Cyaninen) der Übergang von monomolekularen in mehrmolekulare Schichten in einer Änderung des photographischen Verhaltens - Ablösung der sensibilisierenden durch desensibilisierende Eigenschaften - auswirkt.

Die in die genannten Anordnungen eingebauten photoleitenden CdS- bzw. CdSe-Schichten ( $0,1 - 1\mu$ ) ließen sich durch Verdampfen von hochgereinigtem CdS- bzw. CdSe-Pulver ohne spezielle Zusätze herstellen (30). Die Silberbromidschichten wurden dagegen in der von EGGER und MASLER (126, 127, 450) beschriebenen Weise durch elektrolytische oberflächliche Bromierung einer in KBr-Lösung eingetauchten Silberschicht (Stromdichte  $30 \text{ mA/cm}^2$ , 120 sec) erhalten. Die Bildung der AgJ-Schichten erfolgte im Prinzip durch Einwirkung von Joddämpfen auf einen Silberbelag (451, 449).

Neben den anorganisch/organischen Anordnungen wurde auch das Verhalten rein organischer Farbstoffkombinationen geprüft, da an organischen Photoleistersystemen ebenfalls spektrale Sensibilisierungseffekte beobachtbar sind (s. Abschnitt I.4.D.).

## B. Meßergebnisse.

Mit den genannten Anordnungen wurden folgende Ergebnisse erhalten:

### a. Größenordnung des photovoltaischen Effekts.

Bei Belichtung der verschiedenen anorganisch/organischen Systeme (CdS/Farbstoff, AgJ/Farbstoff u.a.) sowie der Kombinationen n- und p-leitender Farbstoffe (Malachitgrün (n)/Merocyanin (p) u.a.) entstehen (bei einer Bestrahlungsleistung von  $10^3 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ) Photospannungen ( $U_{\infty}$ ) in der Größenordnung von 100 - 300 mV und Photoströme ( $I_0$ ) bis maximal  $10^{-8}$  A. Tabelle 15 gibt eine Zusammenstellung einiger untersuchter Systeme mit den maximal erreichbaren Photospannungen an.

Tabelle 14 Zusammenstellung einiger untersuchter Farbstoff/Halbleiter-Systeme.

| Halbleiter<br>(I) | Typ | Farbstoff        | Typ | Ladung<br>(I) | Max. $U_{\infty}$<br>( $10^3 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ) | Anmerkung         |
|-------------------|-----|------------------|-----|---------------|---------------------------------------------------------|-------------------|
| CdS               | n   | Merocyanin A10   | p   | -             | 250 mV                                                  | Formel s. Tab. 2  |
| CdS               | n   | Merocyanin FX79  | p   | -             | 200 mV                                                  | Formel s. Tab. 2  |
| CdS               | n   | Cu-Phthalocyanin | p   | -             | 220 mV                                                  |                   |
| CdS               | n   | Malachitgrün     | n   | -             | 80 mV                                                   |                   |
|                   |     |                  |     |               | 30 mV                                                   | nach NELSON (452) |
| CdSe              | n   | Merocyanin A10   | p   | -             | 295 mV                                                  | Formel s. Tab. 2  |
| AgBr              | p   | Rhodamin B       | n   | +             | 50 mV                                                   |                   |

| Halbleiter<br>(I) | Typ | Farbstoff      | Typ | Ladung<br>(I) | Max. $U_{\infty}$<br>( $10^3 \mu W/cm^2$ ) | Anmerkung |
|-------------------|-----|----------------|-----|---------------|--------------------------------------------|-----------|
| AgBr              | p   | Merocyanin A10 | p   | -             | 200 mV                                     |           |
| AgJ               | p   | Rhodamin B     | n   | +             | 350 mV                                     |           |
| AgJ               | p   | Malachitgrün   | n   | +             | 150 mV                                     |           |
| Malachitgrün      | n   | Merocyanin A10 | p   | -             | 100 mV                                     |           |

#### b. Richtungsabhängigkeit.

Die Richtung des Photostroms und der Photospannung hängt vom Leitungstyp der kombinierten Photoleiter ab.

Beispielsweise wird in CdS/Merocyanin-Systemen der Farbstoff (p-Typ) unabhängig von der Belichtungsrichtung positiv und das CdS (n-Typ) negativ aufgeladen. Bei einer Verbindung mit einem n-leitenden Farbstoff wird die gleiche Polarität beobachtet, jedoch ist die beobachtete Aufladung geringer.

In Silberhalogenid/Farbstoff-Systemen wird der Farbstoff dagegen (wenn er zum n-Typ gehört) negativ und das Silberhalogenid positiv aufgeladen.

Diese durch Photostrom- bzw. Photospannungsmessung beobachtbare Ladungsrichtung deutet an CdS/Farbstoff-Systemen auf eine Erhöhung der Elektronenkonzentration im CdS hin, wie es für die spektrale Sensibilisierung der CdS-Photoleitfähigkeit charakteristisch ist. Die Messungen an den Silberhalogenid/Farbstoff-Systemen zeigen dagegen einen Elektronenübergang vom Silberhalogenid zum Farbstoff, d.h. die Bildung zusätzlicher Defektelektronen im Silberhalogenid, in Übereinstimmung zur spektralen Sensibilisierung der Silberhalogenid-Photoleitfähigkeit an (vgl. Abschnitt I.4.C.a.). Bei Kontaktierung der Silberhalogenide mit p-leitenden Sensibilisatorfarbstoffen wird dagegen ein Elektronenübergang vom Farbstoff zum Silberhalogenid, wie er bei der photographischen Sensibilisierung vorliegt, wahrgenommen.

### c. Intensitätsabhängigkeit.

Der Kurzschlußstrom  $I_0$  und die Photospannung  $U_\infty$  nehmen mit der Intensität der Bestrahlung zu. Die Photospannung  $U_\infty$  zeigt dabei eine logarithmische und der Kurzschlußstrom  $I_0$  eine lineare Abhängigkeit von der Bestrahlungsleistung  $B_\lambda$  (eingestrahlte Quanten pro  $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ )

$$U_\infty = A \cdot \log B_\lambda \quad (34)$$

$$I_0 = C \cdot B_\lambda \quad (35)$$

(A, C: Konstante;  $B_\lambda$ : Bestrahlungsleistung)

wie die Beispiele der Abbildung 34 und 35 erkennen lassen.

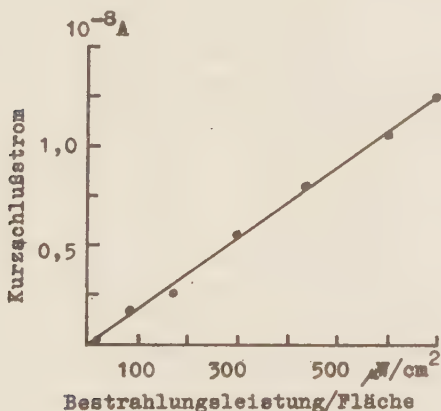


Abb. 34

CdS/Merocyanin. Kurzschlußstrom als Funktion der Bestrahlungsleistung ( $\lambda = 5580 \text{ \AA}$ ).

### d. Trägheit.

Die Photospannung und der Kurzschlußstrom bilden sich an den verschiedenen Zellen bei Belichtung rasch aus. Als Beispiel

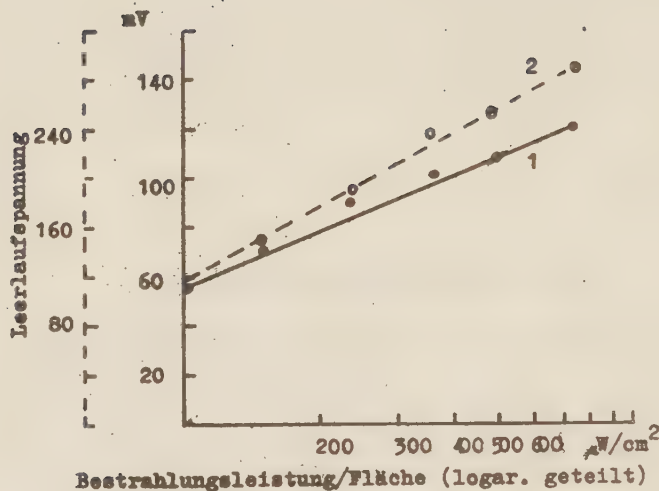


Abb. 35

Leerlaufspannung als Funktion der Bestrahlungsleistung

- (1) CdS/Merocyanin A10 ( $\lambda = 5580 \text{ \AA}$ )  
 (2) AgJ/Rhodamin B ( $\lambda = 6000 \text{ \AA}$ ).

ist in Abbildung 36 ein umgezeichnetes mit sinusförmiger Wechselbelichtung aufgenommenes Oszillogramm einer CdS/Merocyanin-Photozelle (Anordnung II der Abbildung 33) dargestellt. Man erkennt, daß sich bei engen, in der Größenordnung von  $1\mu$  entfernt liegenden Kontakten die Photospannung bereits innerhalb  $2 \cdot 10^{-2}$  sec ausbildet. Eine entsprechende, rasche Einstellung wird auch an reinen pn-Farbstoffsystemen beobachtet, wie die umgezeichnete Registrierkurve des an einer Malachit-

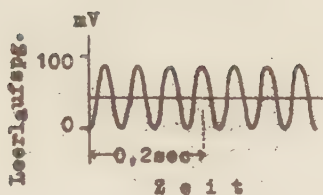


Abb. 36

CdS/Merocyanin A10. Leerlaufspannung als Funktion einer Wechselbelichtung (Bestrahlungsleistung  $10^3 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ). Umgezeichnetes Oscillogramm.

grün (n)/Merocyanin A10 (p) - Zelle gemessenen Kurzschlußstroms in Abbildung 37 zeigt.

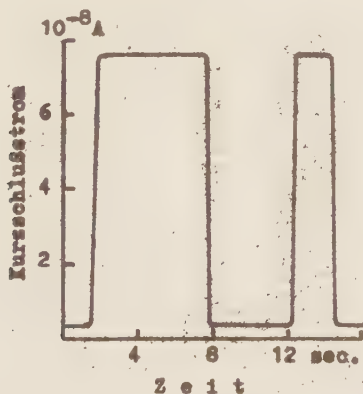


Abb. 37

Malachitgrün(n)/Merocyanin A10 (p).

Kurzschlußstrom als Funktion der Belichtungszeit. Bestrahlungsleistung  $370 \cdot 10^{13}$  Quanten  $\text{pro cm}^2 \cdot \text{sec}$  ( $\lambda = 6220 \text{ \AA}$ ). Umgezeichnete Registrierkurve.

Bei Elektrodenabständen in der Größenordnung von 0,01 cm, wie sie in der I.Anordnung (Abb. 33) vorliegen, beobachtet man dagegen einen langsameren Einsatz und Abfall der Photoströme und Spannungen, die auf die - wahrscheinlich durch Haftstellen bedingte - Trägheit der Farbstoffkomponente zurückzuführen sind.

#### e. Spektrale Empfindlichkeit.

Aus der spektralen Verteilung der Photoempfindlichkeit, die in Abbildung 38 am Beispiel einer AgJ/Merocyanin A10-Zelle gezeigt ist, geht eine im Vergleich zum Halbleiter (CdS, AgJ usw.) langwellig verschobene Empfindlichkeit der Halbleiter/Farbstoff-Systeme hervor, die auf die Farbstoffabsorption zurückgeführt werden kann.

Dies beweist, daß der photovoltaische Effekt der Halbleiter/Farbstoff-Anordnungen in Übereinstimmung zur spektralen Sensibilisierung der Photoleitfähigkeit und des photographischen Prozesses durch Belichtung mit langwelliger, vom Farbstoff absorbiert Strahlung gebildet wird. Eine Verbindung zwischen den verschiedenen Effekten erscheint somit naheliegend.

#### f. Strom-Spannungs-Kennlinien.

CdS/Farbstoff-Zellen und rein organische Farbstoff (p)/Farbstoff (n)-Anordnungen weisen in einigen Fällen eine Unsymmetrie der Strom-Spannungs-Kennlinien auf, wie die Beispiele in Abbildung 39 erkennen lassen. Bei einer positiven Polung der n-leitenden Komponente wird ein größerer Photostrom als bei entgegengesetzter Polung gemessen. Unter der Annahme einer zwischen den kontaktierten p- und n-leitenden Verbindungen als pn-Übergang wirkenden Grenzschicht würde diese Beobachtung der Wirkung einer in Sperrichtung bzw. Durchlaßrichtung am pn-Übergang angelegten Spannung entsprechen (455).

Von Interesse ist in diesem Zusammenhang, daß Schichten aus p- und n-leitenden Farbstoffen - und zwar aus p-leitendem  $\alpha$ -Cu-Phthalocyanin und n-leitendem  $\beta$ -Chlor-Indium-Chlor-Phthalocyanin (376) - auch eine Sperrwirkung im Dunkeln zeigen (454), wie sie

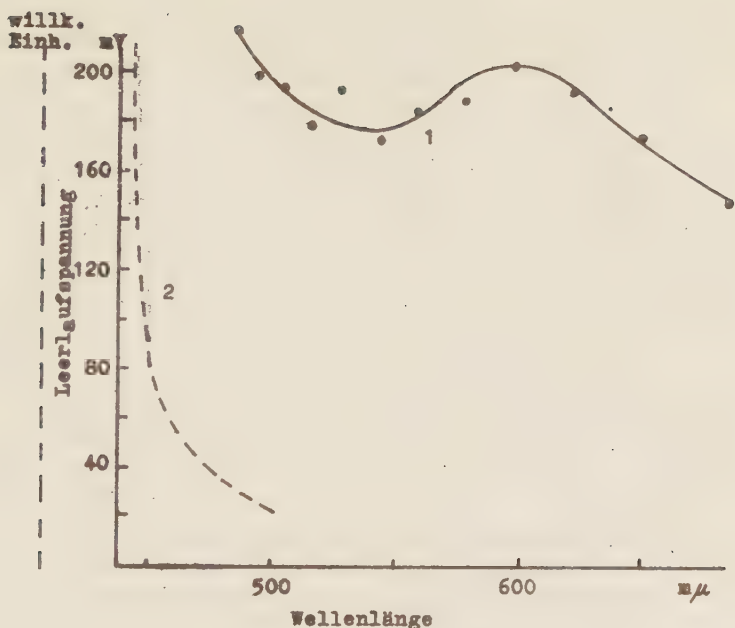


Abb. 38

- (1) AgJ/Merocyanin A10. Spektrale Verteilung der Leerlaufspannung bei einer Bestrahlungsleistung/Fläche von  $10^3 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ . (Anordnung II der Abb. 33).
- (2) AgJ. Spektrale Verteilung der Photoempfindlichkeit. Nach TEREININ u.a. (161).

beim Vorhandensein eines pn-Übergangs zwischen Gebieten eines unterschiedlichen Leitungstyps erhalten werden kann. Das Fehlen einer entsprechenden Gleichrichterwirkung an ähnlichen Systemen darf jedoch nicht als Widerspruch hierzu aufgefaßt werden; denn durch einfaches Gegeneinanderdrücken eines Stückes vom p-Typ und vom n-Typ läßt sich auch beim Germanium

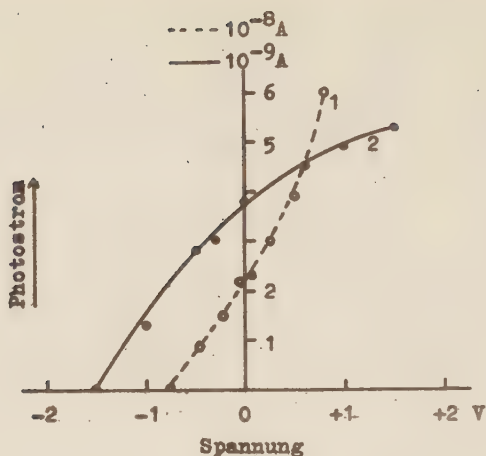


Abb. 39

Photostrom als Funktion der Spannung.

(1) Malachitgrün (n)/Merocyanin A10 (p).

(Anordnung II' der Abb. 32)

(2) CdS/Merocyanin A10 (Anordnung II der Abb. 33) Bestrahlungsleistung  $10^3 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  (4000-8000 Å).

keine gute Sperrwirkung erreichen (455), und entsprechend zu diesem Beispiel muß auch bei den aufeinandergedampften anorganisch/organischen Photoleiterkombinationen mit verschiedensten Störungseinflüssen gerechnet werden, die eine rasche Rekombination der Elektronen und Defektelektronen und damit eine Minderung der Gleichrichterwirkung bedingen können.

### C. Deutung der Meßergebnisse.

#### a. Allgemeines.

Weder die Annahme einer Diffusions-Photo-EMK, die auf ein von einer unterschiedlichen Lichtabsorption hervorgerufenen Kon-

zentrationsgefälle der Ladungsträger zurückgeht, noch eine rein photochemische Deutung können die beobachteten photovoltaischen Effekte erklären. Die Annahme einer Diffusions-Photo-EMK steht im Gegensatz zur gemessenen Richtungsabhängigkeit der Photoströme und Spannungen und die photochemische Deutung wird dadurch ausgeschlossen, daß auch äußerst lichtechte Farbstoffe (z.B. Phthalocyanine) bei Kombination mit Halbleitern den photovoltaischen Effekt zeigen.

Zu beachten ist auch, daß die untersuchten Halbleiter und Farbstoffe, wenn sie allein in die Meßanordnungen (I oder II der Abbildung 33) eingebaut waren, keine photovoltaischen Effekte wie im Fall einer gegenseitigen Kontaktierung aufweisen.

Beispielsweise überlagert sich der für Silber/Silberhalogenid-Systeme charakteristische Photostrom - eine Photospannung fehlt an diesen Systemen -, den EGGERT und AMSLER (126, 127, 450) im Zusammenhang mit dem Mechanismus des photographischen Primärprozesses untersuchten, dem Kurzschlußstrom der Silber/Silberhalogenid/Farbstoff(n)/Silber-Anordnung nur als ein kurzer, umgekehrter Stromanteil bei Belichtungsbeginn. Auch können die an Farbstoff/Metall-Kontakten auftretenden geringen Photospannungen mit dem Photoeffekt der Farbstoff/Halbleiter-Systeme nicht in Zusammenhang gebracht werden, da die Größenordnungen der Photospannungen, wie die Tabellen 14 und 15 zeigen, nicht vergleichbar sind.

Tabelle 15 Photo-EMK von Systemen: Metall/organischer Photo-leiter

| Verbindung       | Elektrodenmaterial | Photospannung | Literatur |
|------------------|--------------------|---------------|-----------|
| Merocyanin A10   | Ag                 | 1-3 mV        |           |
| Finacyanolblau   | Rh                 | 2,2 mV        |           |
| Cu-Phthalocyanin | Rh                 | 0,07 mV       |           |
| Violanthren      | Ag                 | 1 mV          | (456)     |
| Violanthren      | Pt                 | 2-3 mV        | (456)     |
| Violanthren      | Pb                 | 4-14 mV       | (456)     |
| Chlorophyll      | Pt                 | 0,1 mV        | (457)     |

Das heißt, nicht der Metall/Halbleiter- oder Metall/Farbstoff-Kontakt, sondern die Grenzschicht zwischen dem organischen Photoleiter und dem Farbstoff (bzw. zwischen p- und n-leitenden Farbstoffen) ist für den photovoltaischen Effekt verantwortlich.

#### b. pn-Theorie des photovoltaischen Effekts der Modellsysteme.

Die an Halbleiter/Farbstoff-Systemen erhaltenen Ergebnisse (Richtungsabhängigkeit des Kurzschlußstroms und der Leerlaufspannung, Unsymmetrie der Strom-Spannungs-Kennlinien, Intensitätsabhängigkeit u.a.) legen die Annahme nahe, daß der photovoltaische Effekt der den sensibilisierten Systemen nachgebildeten Modellanordnungen eine Art pn-Photoeffekt darstellt.

Es darf dabei jedoch nicht übersehen werden, daß die Diskussion eines pn-Photoeffekts an Halbleiter-Farbstoff-Kontakten die Kenntnis verschiedener Größen voraussetzt, über die gerade an den organischen Farbstoffen sehr wenig bekannt ist. Beispielsweise fehlen genaue Angaben über die Lebensdauer  $\tau$ , die Diffusionslänge  $L$  oder die Konzentration der Elektronen und Defektelektroden der unbelichteten Systeme. Problematisch erscheint u.a. auch, daß die Frage einer den anorganischen Halbleitern analogen Wirkung von Donatoren oder Akzeptoren und deren Verbindung mit der n- oder p-Leitung der Farbstoffe noch offen ist.

Darüberhinaus wird eine theoretische Behandlung dadurch erschwert, daß nicht ein pn-Übergang in der bekannten Art vorliegt, bei dem (wie z.B. beim Germanium) das n- bzw. p-Gebiet durch unterschiedliche Dotierung verschiedener Bereiche des gleichen Gitters entstand. Bei der Herstellung der Farbstoff-Halbleiter-Kontakte läßt sich in der Übergangszone die Bildung zusätzlicher Störstellen nicht vermeiden, die sich in der pn-Zone wie im Fall zweier aneinandergelagerter Germaniumstücke vom p- und n-Typ durch eine erhöhte Rekombination und damit u.a. durch eine Verringerung der Sperrwirkung bemerkbar macht. Außerdem ist zu beachten, daß an den Halbleiter/Farbstoff-Systemen Verbindungen eines unterschiedlichen Gitteraufbaues kontaktiert sind. Dieser Einfluß zeigt sich bereits darin, daß die aus p- und n-leitenden Phthalocyaninen, d.h. die aus konstitutionell gleichen organischen Halbleitern gebildete pn-Schicht, eine deutliche

Gleichrichterwirkung aufweist, während sie an anorganisch/organischen Kontakten nur angedeutet ist.

Trotz dieser Einschränkung erscheint es doch angebracht, die photovoltaischen Effekte der anorganisch/organischen Systeme (und der rein organischen pn-Systeme) auf die durch Lichteinstrahlung bewirkte Beeinflussung der zwischen Halbleitern und Farbstoffen (als Art pn-Übergang) bestehenden Raumladungs-Gebiete zurückzuführen; denn diese Hypothese steht mit den bisherigen experimentellen Befunden am besten im Einklang und erlaubt auch Voraussagen über das Verhalten weiterer anorganisch/organischer Anordnungen.

#### Kontakt ohne Lichteinstrahlung.

Unter Zugrundelegung dieser Hypothese würde das Energiebänder-Diagramm im Fall der Kontaktierung eines Halbleiters vom n-Typ mit einem Farbstoff vom p-Typ dem in Abbildung 40 dargestellten Schema entsprechen.

Für den Farbstoff soll dabei angenommen sein, daß die p-Leitung auf dem Einfluß von als Akzeptoren wirkenden Störstellen - etwa wie im Fall der Dotierung mit o-Chloranil u.a. - zurückgeht. Zur Vereinfachung ist im Schema außerdem eine gleiche Lage der Kanten der Leitungs- und Valenzbänder eingezeichnet und das elektrostatische Potential des Halbleiters und Farbstoffs vor der Anlagerung mit  $\psi = 0$  eingesetzt, so daß die Fermi-Energie  $E_F$  mit dem chemischen Potential in beiden Verbindungen übereinstimmt.

Man erkennt aus dem Diagramm, daß sich bei der Kontaktierung ohne Lichteinwirkung zwischen dem anorganischen Halbleiter und dem Farbstoff eine elektrostatische Potentialdifferenz  $\Delta \psi$  aufbaut, die zur Bildung einer Raumladung in der zwischen dem n- und p-Gebiet liegenden Übergangszone führt. Diese Störung des Ladungsgleichgewichts (d.h. der Neutralität) des n- und p-Gebiets kommt in der Grenzschicht dadurch zustande, daß Elektronen aufgrund des Konzentrationsgefälles (das durch den Gradienten des chemischen Potentials gegeben ist) vom n-Gebiet zum p-Gebiet diffundieren und hierdurch eine in den ionisierten Donatoren lokalisierte positive Ladung zurücklassen, während Defekt-

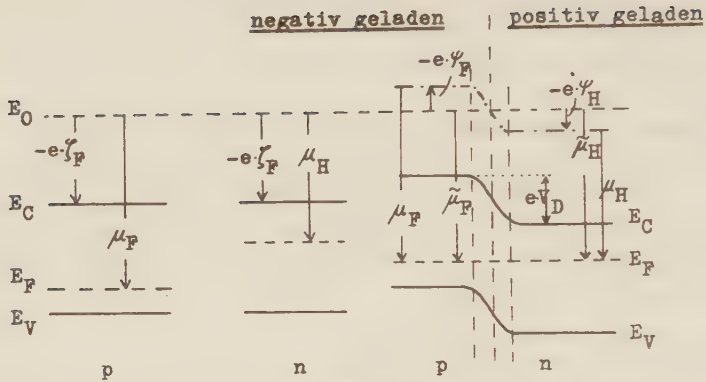


Abb. 40

Energiebänder-Diagramm des pn-Übergangs.

elektronen vom p- ins n-Gebiet unter Zurücklassung einer in den Akzeptoren lokalisierten negativen Ladung diffundieren. Ein Gleichgewicht stellt sich ein, sobald der durch Diffusion gebildete Strom  $i_D$  der Ladungsträger

$$i_D = -D \cdot e \cdot \frac{dn}{dx} \quad (36)$$

von dem durch die Differenz des elektrostatischen Potentials der n- und p-Zone hervorgerufenen, in entgegengesetzter Richtung fließenden Feldstrom  $i_F$

$$i_F = -n \cdot e \cdot \mu_e \cdot \frac{d\psi}{dx} \quad (37)$$

kompensiert wird, d.h., wenn

$$i_D + i_F = 0. \quad (38)$$

(In Gleichung 36 bedeuten  $D = \frac{\mu_e \cdot kT}{e}$  den Diffusionskoeffizienten und  $\mu_e$  die Beweglichkeit)

Die im Gleichgewicht zwischen dem Farbstoff und Halbleiter gebildete Differenz des elektrostatischen Potentials (Makro-potentials)  $d\psi = \psi_n - \psi_p$  entspricht der sog. inneren Diffusionsspannung  $V_D$

$$V_D = \psi_n - \psi_p, \quad (39)$$

die mit den Ladungsträgerkonzentrationen (Elektronen bzw. Defektelektronen im n- und p-Gebiet) - da  $i_D + i_F = 0$  - wie folgt zusammenhängt:

$$\frac{dn}{n} = - \frac{\mu}{D} \cdot d\psi \quad (40)$$

$$n = N_c \cdot e^{-\frac{V_D \cdot e}{kT}} \quad (41)$$

bzw. 
$$V_D = \frac{kT}{e} \ln \frac{n \text{ (im n-Leiter)}}{n \text{ (im p-Leiter)}} \quad (42a)$$

und 
$$V_D = \frac{kT}{e} \ln \frac{p \text{ (im p-Leiter)}}{p \text{ (im n-Leiter)}} \quad (42b)$$

Aus Gleichung 42 ist abzulesen, daß die Diffusionsspannung  $V_D$  bei Kenntnis der Elektronen- bzw. Defektelektronenkonzentrationen ( $n$  bzw.  $p$ ), die jeweils im kontaktierten Halbleiter und Farbstoff vorliegen, berechnet werden kann. Letztlich geht dies darauf zurück, daß sich die Diffusionsspannung  $V_D$  als Folge des Ausgleichs der unterschiedlichen chemischen Potentiale der kontaktierten Systeme aufbaut (458). Wie Abbildung 40 zeigt, gilt nämlich:

$$eV_D = \mu_{F,p} - \mu_{H,n} \quad (43)$$

Da außerdem das chemische Potential der Elektronen allgemein gegeben ist durch

$$(E_F \equiv) \mu = E_C + kT \cdot \ln (n_0/N_C) \quad (44)$$

bzw. bei Einführung der Elektronenaffinität  $-e \cdot \mathcal{F}$  durch

$$(E_F \equiv) \mu = -e \cdot \mathcal{F} + kT \cdot \ln (n_0/N_C) \quad (45)$$

wird in dem durch Identität der elektrochemischen Potentiale ( $\tilde{\mu}_F = \tilde{\mu}_H$ ) gekennzeichneten Gleichgewichtszustand:

$$-e \psi_F + \left[ -e \mathcal{F} + kT \cdot \ln \left( \frac{n}{N_C} \right) \right]_F = -e \psi_H + \left[ -e \mathcal{F} + kT \cdot \ln \left( \frac{n}{N_C} \right) \right]_H \quad (46)$$

$$\left[ -e \mathcal{F} + kT \ln \left( \frac{n}{N_C} \right) \right]_F - \left[ -e \mathcal{F} + kT \ln \left( \frac{n}{N_C} \right) \right]_H = (-e \psi_H) - (-e \psi_F) \quad (47)$$

Unter der vereinfachenden Annahme, daß  $\mathcal{F}_F = \mathcal{F}_H$ , folgt aus Gl. 47

$$\left[ - (kT/e) \ln (n/N_C) \right]_F - \left[ - (kT/e) \ln (n/N_C) \right]_H = \psi_H - \psi_F \quad (48)$$

bzw. in Übereinstimmung zu Gl. 42 a:

$$V_D \equiv \psi_{H,n} - \psi_{F,p} = \frac{kT}{e} \ln \frac{n_H}{n_F} \quad (49)$$

Analog hierzu kann  $V_D$  auch aus dem unterschiedlichen chemischen Potential der Defektelektronen des Farbstoffs und Halbleiters abgeleitet werden, da für das chemische Potential (Fermi-Energie) der Defektelektronen gilt (458):

$$E_F = E_V - kT \cdot \ln (p_0/N_V) \quad (50)$$

$$E_F = -e \cdot \mathcal{F} - \Delta E - kT \cdot \ln (p_0/N_V) \quad (51)$$

Für das Problem der anorganisch/organischen Systeme erscheint die obige Diskussion vor allem deshalb bemerkenswert, da sie

zeigt, daß allgemein bei der Kontaktierung zweier Verbindungen mit unterschiedlichem chemischen Potential der Elektronen (Defektelektronen) - d.h. z.B. auch zwischen zwei unterschiedlichen n-Leitern oder p-Leitern - eine Raumladung bzw. eine elektrostatische Potentialdifferenz zwischen beiden Verbindungen aufgebaut wird. Es dürfte dabei im Prinzip nicht entscheidend sein, ob die kontaktierten Systeme zu den anorganischen Halbleitern oder zu der "organischen Halbleitern", die ja ebenfalls eine elektronische Leitfähigkeit aufweisen (s. Abschnitt III.2.), zählen.

Als Voraussetzung gilt jedoch, daß die Möglichkeit zur Einstellung des thermischen Gleichgewichts (wie z.B. im Fall von Metall/Halbleiter- oder Halbleiter/Elektrolyt-Kontakten) gegeben ist. Beispielsweise findet ein Elektronenübergang vom System (I) zu einem Halbleiter geringer Leitfähigkeit (II) nur statt, wenn für die Differenz aus der thermischen Austrittsarbeit  $W_{\text{therm}}$  des Systems I und der Elektronenaffinität von II ( $-e\chi$ ) die Bedingung erfüllt ist:

$$W_{\text{therm, I}} - e\chi_{\text{II}} < 1,5 \text{ [eV]}, \quad (52)$$

bzw. wenn im Halbleiter II Defektelektronen im Valenzband oder tiefgelegene Elektronenakzeptoren vorhanden sind.

#### Kontakt bei Lichteinstrahlung.

Der an den anorganisch/organischen und rein organischen Modellsystemen beobachtete photovoltaische Effekt wird in Übereinstimmung zur Theorie des pn-Photoeffekts damit erklärt, daß die Diffusionsspannung  $V_D$  die bei Lichteinstrahlung in der Grenzschicht gebildeten Elektronen/Defektelektronen-Paare trennt und dabei die Elektronen in die n-Zone und die Defektelektronen in die p-Zone treibt. (453, 458 - 461). Im Kurzschlußfall setzt sich dieser Strom im Außenkreis als Kurzschlußstrom  $I_0$  fort. Bei sehr hohem Außenwiderstand wird dagegen durch diesen Strom das elektrostatische Potential der p-Zone gesenkt und das der n-Zone angehoben, so daß die im unbelichteten Zustand vorhandene Potentialstufe  $\Delta\psi$  abnimmt. An den Elektroden bildet sich auf

diese Weise die photoelektrische Leerlaufspannung  $U_{\infty}$  aus, die im Grenzfall gerade den Wert der Diffusionsspannung erreichen kann.

Entsprechend den von WIESNER, RUPPEL und DIEHL (462 - 464) ausgearbeiteten Theorien des pn-Photoeffekts können der Kurzschlußstrom  $I_0$  und die Leerlaufspannung  $U_{\infty}$  aus Gleichung 53, die unter der Bedingung  $e^V \ll e^{V_D}$  gilt (464), abgeleitet werden.

$$I_{\text{Phot}} = F \cdot e \left( e^{\frac{V}{\eta}} - 1 \right) \left[ \frac{n_p L_n}{\tau_n} + \frac{p_n L_p}{\tau_p} \right] - F \cdot e \cdot g (L_n + L_p) \quad (53)$$

Es bedeuten:  $e$  Elementarladung;  $\eta = \frac{kT}{e}$ ;  $L_n$ ,  $\tau_n$  Diffusionslänge und Lebensdauer der Elektronen;  $L_p$ ,  $\tau_p$  Diffusionslänge und Lebensdauer der Defektelektronen;  $n_p$  thermische Elektronenkonzentration in der p-Zone;  $p_n$  thermische Defektelektronenkonzentration in der n-Zone;  $g$  ortsabhängige Trägergenerationsquote (Ladungsträger/cm<sup>3</sup> · sec);  $F$  Fläche der pn-Anordnung.

Kurzschlußstrom:

Da  $V$  in Gleichung 53 eine am pn-Übergang angelegte Außenspannung darstellt, wird im Kurzschlußfall ( $V = 0$ ) vereinfacht erhalten:

$$I_0 = -F \cdot e \cdot g (L_n + L_p) \quad (54)$$

$g$  gibt die durch Strahlungsabsorption hervorgerufene ortsabhängig. Trägergeneration (Ladungsträger/cm<sup>3</sup> · sec) an, so daß gilt:

$$g = \eta \cdot \epsilon_0 \cdot e^{-\frac{d}{L_\lambda}} \quad (55)$$

Es bedeuten:  $\eta$  die im Abschnitt III.2.C.e. definierte "quantum efficiency" (Quantenausbeute), die das Verhältnis der Zahl der primär angeregten Ladungsträger zur Zahl der absorbierten Lichtquanten angibt;  $L_\lambda$  die Eindringtiefe des Lichts;  $d$  den Ab-

stand von der Belichtungsoberfläche zur pn-Schicht;  
 $g_0$  Zahl der absorbierten Quanten unmittelbar unter  
 der Oberfläche, die mit der pro  $\text{cm}^2$  und Sekunde  
 einfallenden Photonenzahl (Bestrahlungsleistung  $B_\lambda$ )  
 durch

$$B_\lambda = g_0 \cdot L_\lambda \quad (56)$$

verbunden ist.

Da bei den hier verwendeten Versuchsanordnungen die Eindring-  
 tiefe des Lichts  $L_\lambda$  als groß angenommen werden kann, und  $d$   
 sehr klein ist, wird vereinfacht  $e^{-d/L_\lambda} \rightarrow 1$ . Für den Kurz-  
 schlußstrom gilt deshalb:

$$I_0 = -eF \cdot \eta \cdot g_0 \cdot (L_n + L_p) \quad (57)$$

bzw.

$$I_0 = -eF \cdot \eta \cdot \frac{1}{L_\lambda} \cdot (L_n + L_p) \cdot B_\lambda \quad (58)$$

Das heißt, der Kurzschlußstrom nimmt proportional mit der Be-  
 strahlungsleistung  $B_\lambda$  zu, ein Sachverhalt, der an Farbstoff/  
 Halbleiter-Anordnungen (s. Gl. 35) beobachtet wurde. Außerdem  
 zeigen diese Gleichungen, daß  $I_0$  noch von den Diffusionslängen  
 der Elektronen und Defektelektronen  $L_n$  und  $L_p$ , die stark von  
 Haftstellen beeinflußt werden, abhängt.

Leerlaufspannung:

Für die Leerlaufspannung  $V = U_\infty$  - vgl. auch (465) -, die aus  
 Gleichung 53 durch Einsetzen der Bedingung  $I_{\text{Phot}} = 0$  abgelei-  
 tet werden kann, gilt:

$$U_\infty = \frac{kT}{e} \ln \left[ 1 + \frac{g(L_n + L_p)}{n_p L_n / \tau_n + p_n L_p / \tau_p} \right] \quad (59)$$

Das heißt, die Leerlaufspannung des pn-Photoeffekts ist durch  
 eine logarithmische Abhängigkeit von der Bestrahlungsleistung  
 ( $B_\lambda \approx g$ ) in Übereinstimmung zum experimentellen Befund (s. Gl.  
 34) gekennzeichnet. Angemerkt sei auch noch, daß sich bei einer

hohen Bestrahlungsstärke  $U_{\infty}$  der Diffusionsspannung  $V_D$  nähert; vgl. (462 - 464).

Da über die Werte von  $L_p$ ,  $\tau_p$  usw. der Farbstoff-Photoleiter noch keine genauen Angaben möglich sind, muß hier von einer näheren Analyse abgesehen werden. Im folgenden sollen jedoch noch zusammenfassend einige experimentelle Befunde diskutiert werden, die für die Möglichkeit eines pn-Übergangs an anorganisch/organischen Kontakten sprechen.

#### D. Zusammenfassende Hinweise auf einen pn-Übergang in den Modellsystemen.

##### a. Richtungsabhängigkeit.

Die an einer Reihe Silberhalogenid/Farbstoff- und CdS/Farbstoff-Systemen und an Kombinationen aus n- und p-leitenden Farbstoffen beobachtete Richtungsabhängigkeit des Kurzschlußstroms und der Leerlaufspannung stimmt mit der nach der Theorie des pn-Photoeffekts zu erwartenden Richtung überein; denn p-leitende Farbstoffe werden bei Kombination mit n-leitenden Halbleitern bei Belichtung positiv aufgeladen, während n-leitende Farbstoffe bei Kombination mit p-leitenden Photoleitern eine negative Aufladung erfahren. Von Bedeutung ist, daß allein die pn-Theorie erklären kann, warum beispielsweise bei einer Kontaktierung von Malachitgrün (n-Leiter) mit Merocyanin A10 (p-Leiter) bei Belichtung ein Elektronenübergang vom Merocyanin zum Malachitgrün gemessen wird.

Es liegt deshalb nahe, die bisher in der Literatur von ähnlichen Systemen bekanntgewordenen photovoltaischen Effekte, für die jeweils spezielle Deutungen gegeben wurden, auch unter dem Gesichtspunkt der pn-Hypothese zu betrachten:

a. an Au/ZnO/Eosin(Na)/Au-Systemen (Elektrodenabstand 1 cm) wurde von GROSSMÜLLER und Mitarbeitern (180) ein photovoltaischer Effekt beobachtet, der auf einen Elektronenübergang vom Farbstoff zum ZnO bei Belichtung hinweist. Für die Bildung eines pn-Photoeffekts spricht einmal, daß ZnO ein n-Typ-Photoleiter - vgl. z.B. (466) - und Eosin(Na) ein p-leitender Farb-

stoff ist (51). Zum anderen liegt die thermische Austrittsarbeit des ZnO ( $\approx E_{F,ZnO}$ ) bei 4,84 eV (70) und der entsprechende Wert des Eosin(Na) ( $\approx E_{F,Eosin}$ ) nach den bisherigen Kenntnissen zwischen 5,0 und 5,5 eV (168, 445). D.h., die Bedingungen für den Aufbau einer Potentialdifferenz zwischen ZnO und Eosin im unbelichteten Zustand und damit für den pn-Photoeffekt dürften gegeben sein.

b. Aromatische Amine, die als p-Leiter eingestuft werden, geben bei Kopplung mit n-leitenden Farbstoffen - z.B. Kristallviolett - ebenfalls photovoltaische Effekte (467). Die beobachteten Richtungen der Photoströme sind in Übereinstimmung zur pn-Theorie.

c. In aus TlJ-Schichten (p-Typ) und n-leitenden Farbstoffen - z.B. Phenosafranin - bestehenden Systemen wird der Farbstoff bei Belichtung negativ und der anorganische Halbleiter positiv aufgeladen (164). Auch dies ist im Einklang zu obiger Theorie.

Tabelle 16 zeigt noch die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und nach der pn-Theorie abgeleiteten Richtungen von Photoströmen bzw. Photospannungen an einer Reihe von Systemen.

Tabelle 16

| Photoleiter<br>(I) | Farbstoff<br>II                              | Ladg.<br>Exp. | b. Belichtung |     | Literatur |
|--------------------|----------------------------------------------|---------------|---------------|-----|-----------|
|                    |                                              |               | I             | II  |           |
| CdS                | (n) Phthalocyanin                            | (p) -         | +             | -   | +         |
| CdSe               | (n) Merocyanin A10                           | (p) -         | +             | -   | +         |
| ZnO                | (n) Eosin(Na)                                | (p) -         | +             | -   | +         |
| AgBr               | (p) Rhodamin B                               | (n) +         | -             | +   | -         |
| AgJ                | (p) Malachitgrün                             | (n) +         | -             | +   | -         |
| TlJ                | (p) Phenosafranin                            | (n) +         | -             | +   | -         |
| Malachitgrün       | (n) Merocyanin A10                           | (p) -         | +             | -   | +         |
| Rhodamin B         | (n) Merocyanin A10                           | (p) +         | -             | +   | -         |
| Arom.Amine         | (p) Kristallviolett                          | (n) +         | -             | +   | -         |
| Mg-Phthalocyanin   | (p) N.N.N'.N.'-Tetramethyl-p-phenylen-diamin | +             | -             | (+) | (-)       |

Die Beobachtung, daß bei Kombination eines n-Typ-Photoleiters mit n-leitenden Farbstoffen ebenfalls photovoltaische Effekte entstehen, stellt keinen Widerspruch zur pn-Theorie dar. Denn gemäß Gleichung 43 ist für die Bildung der Diffusionsspannung  $V_D$  (die der Differenz der elektrostatischen Potentiale entspricht und die letztlich den photovoltaischen Effekt verursacht) der Unterschied der chemischen Potentiale der Elektronen (oder Defektelektronen) in den kontaktierten Verbindungen maßgebend. Nach Gleichung 42 (bzw. 49) kann deshalb bereits bei geringen Unterschieden der Elektronen- oder Defektelektronenkonzentration von Verbindungen des gleichen Leitungstyps mit dem Entstehen einer Diffusionsspannung und eines geringen photovoltaischen Effekts gerechnet werden. Als Beispiel zeigt Abbildung 41 diesen nn'-Photoeffekt an einer nach Anordnung I (Abbildung 33) hergestellten CdS/CdSe-Zelle, die Leerlaufspannungen bis maximal 30 mV und Kurzschlußströme in der Größenordnung von  $10^{-10}$  A aufweist.

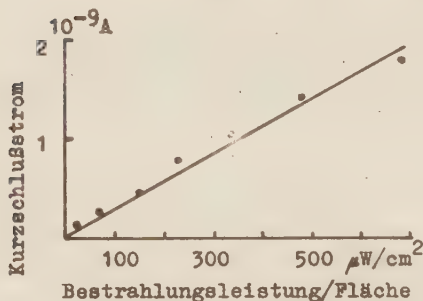


Abb. 41a

CdS/CdSe.

Kurzschlußstrom als Funktion der Bestrahlungsleistung ( $\lambda = 5870 \text{ Å}$ ).

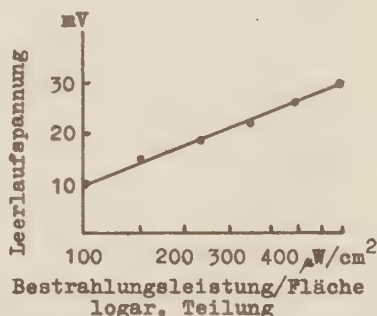


Abb. 41b

CdS/CdSe.

Leerlaufspannung als Funktion der Bestrahlungsleistung ( $\lambda = 5870 \text{ Å}$ ).

Da die Konzentration der Elektronen der n-leitenden Farbstoffe im Vergleich zum CdS sicher als gering angenommen werden kann, wird verständlich, warum z.B. in CdS/Malachitgrün(n)- oder

CdS/Rhodamin B(n)-Anordnungen bei Belichtung ein Elektronenübergang vom Farbstoff zum CdS erfolgt; denn durch den im Dunkeln vorhandenen Konzentrationsgradienten der Elektronen baut sich in der unbelichteten Grenzschicht eine positive Raumladung in der CdS-Zone und eine negative in der Farbstoffzone auf. Auch die bei Kontaktierung p-leitender Halbleiter mit Farbstoffen vom p-Typ beobachteten Effekte dürften eine analoge Erklärung finden.

#### b. Intensitätsabhängigkeit.

Die Gleichungen 58 und 59 zeigen, daß die an den anorganisch/organischen Modellsystemen gemessene lineare bzw. logarithmische Abhängigkeit des Kurzschlußstroms bzw. der Leerlaufspannung von der Bestrahlungsleistung mittels der Theorie des pn-Photoeffekts erklärt werden kann.

#### c. Spektralabhängigkeit.

Nach der Theorie des pn-Photoeffekts geht der photoelektrische Kurzschlußstrom und die Leerlaufspannung auf die bei der Lichtabsorption in der Grenzschicht gebildeten Ladungsträger zurück. Es ist somit verständlich, daß bei Kontaktierung zweier, durch unterschiedliche Absorptionsbanden gekennzeichneteter Photoleiter bei Einstrahlung in den Absorptionsbereich der einen oder der anderen Komponente ein photovoltaischer Effekt entsteht. In Übereinstimmung hierzu zeigt das Aktionsspektrum des photovoltaischen Effekts der Halbleiter/Farbstoff-Anordnungen sowohl im Spektralbereich der Absorption des anorganischen Halbleiters als auch im Bereich der Farbstoffabsorption eine Empfindlichkeit; vgl. Abb. 38, 43, 47.

#### d. Strom-Spannungs-Kennlinien.

Die Unsymmetrie der Stromspannungskennlinien belichteter anorganisch/organischer und rein organischer pn-Systeme ist, wie oben bereits diskutiert wurde (s. Abschnitt IV.1.3.f.), im Einklang mit den nach der pn-Theorie zu erwartenden Effekten.

Darüberhinaus zeigen die aus p- und n-leitenden Phthalocyaninschichten hergestellten Anordnungen in Übereinstimmung zur pn-Theorie auch im unbelichteten Zustand eine Gleichrichterwirkung.

Bei der Diskussion dieser Effekte ist zu berücksichtigen, daß durch das hier angewandte Herstellungsverfahren zahlreiche Störstellen gebildet werden, die die Rekombination von Elektronen und Defektelektronen fördern und damit die Sperrwirkung der Anordnungen herabsetzen können (462).

#### e. Dotierungseinfluß.

Durch Dotierung der p-leitenden Farbstoffkomponente mit Elektronenakzeptoren kann der photovoltaische Effekt anorganisch/organischer Systeme vergrößert werden, wie es Abbildung 42 am Beispiel einer CdS/Merocyanin-Zelle veranschaulicht.

Bei Gültigkeit des hier diskutierten pn-Mechanismus der anorganisch/organischen Modellsysteme wird dieser Dotierungseffekt verständlich:

Denn gemäß Gleichung 60b wird die durch eine Dotierung bewirkte Vergrößerung der Defektelektronendichte p im Gleichgewicht die Elektronendichte n vermindern, so daß nach Gleichung 42a die Diffusionsspannung  $V_D$  in der Grenzschicht zwischen dem n-leitenden CdS und dem p-leitenden Farbstoff und somit der photovoltaische Effekt - entsprechend zur Beobachtung - zunehmen sollte.

$$n \cdot p = \text{const} \quad (60a)$$

$$\text{bzw.} \quad n \cdot p = n_i^2 \quad (60b)$$

Hier bedeutet  $n_i$  die Eigenleitungsdichte ( $n=p=n_i$ ), für die z.B. beim Germanium gilt:  $n_i = 2,5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ .

Wenn auch über  $n_i$  an Farbstoffen Angaben fehlen und außerdem die Frage der Wirkung der zugegebenen Akzeptormoleküle (die hier völlig analog zu anorganischen Halbleitern betrachtet wird) problematisch ist (469), so erscheint doch ein Größen-

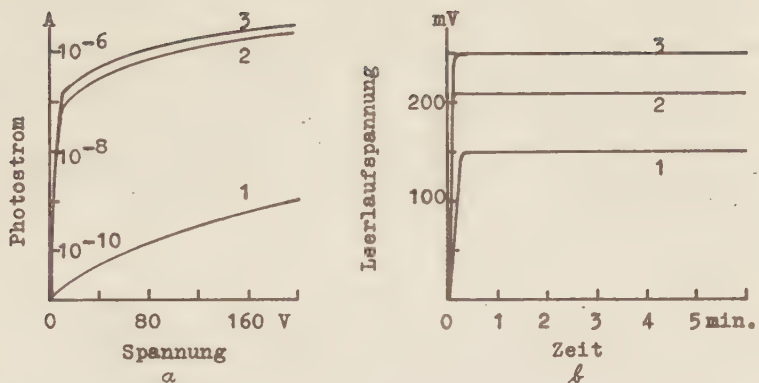


Abb. 42

Zum Einfluß der Dotierung auf die Photoleitfähigkeit (a) und den photovoltaischen Effekt (b) an einer CdS/Merocyanin A10-Zelle (Anordnung I der Abb. 33).

- (1) Undotiertes Merocyanin A10
- (2) (1) + Tetraiodphthalsäureanhydrid ( $10^{-7}$  Mol/cm<sup>2</sup>)
- (3) (1) + Jod ( $10^{-8}$  Mol/cm<sup>2</sup>).

Anmerkung: Die Angabe Mol/cm<sup>2</sup> bedeutet, daß jeweils x Mole unter den gleichen Bedingungen auf eine 1 cm<sup>2</sup> große Zellenfläche aufgebracht wurden.

ordnungsmäßiger Vergleich der z.B. an CdS/Merocyanin-Zellen erhaltenen Meßwerte mit den aus anderen Halbleitern ableitbaren Daten möglich:

Bei Kombination des CdS ( $n_n \approx 2,5 \cdot 10^{16}$  cm<sup>-3</sup>) mit dem undotierten Farbstoff (Annahme:  $n_p \approx 2,5 \cdot 10^{13}$  cm<sup>-3</sup>) würde sich nach Gleichung 42 für die Diffusionsspannung  $V_D$  ein Wert von etwa 180 mV ergeben. Unter der Annahme, daß durch Dotierung des Farbstoffs - z.B. mit o-Chloranil; s. Abschnitt III.2.E.b. - die Akzeptordichte und damit die Defektelektronendichte auf  $2,5 \cdot 10^{15}$  cm<sup>-3</sup> zunimmt, könnte sich gemäß

Gleichung 60b (Annahme:  $n_i = 2,5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ) eine Minoritätsträgerdichte  $n_p = 2,5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  und damit eine Diffusionsspannung  $V_D$  von etwa 300 mV einstellen.

Die gemessene Zunahme der Leerlaufspannung bis in die Größenordnung von 300 mV wird somit als Folge der Dotierung der Farbstoffkomponente erklärbar.

Welche Bedeutung haben nun die an den Modell-Systemen erhaltenen Ergebnisse für den Mechanismus der spektralen Sensibilisierung?

## 2. Übertragung der an den Modellanordnungen sensibilisierter Systeme erhaltenen Ergebnisse auf den Mechanismus der spektralen Sensibilisierung.

### A. pn-Theorie der spektralen Sensibilisierung.

Die Experimente legen es nahe, die spektralen Sensibilisierungseffekte als eine Art pn-Photoeffekt zu betrachten (470).

Aus den Untersuchungen geht hervor, daß durch Lichtabsorption im Farbstoff nicht nur die Photoleitfähigkeit von in Kontakt mit dem Farbstoff stehenden, kurzwellig absorbierenden Halbleitern und im Fall des Halogensilbers der photographische Elementarprozess ausgelöst werden kann, sondern daß in den Halbleiter/Farbstoff-Kontakten auch photovoltaische Effekte, wie sie von anorganischen pn-Photoelementen her bekannt sind, entstehen. Da verschiedene Gesetzmäßigkeiten des photovoltaischen pn-Effekts der Halbleiter/Farbstoff-Systeme auch für die spektrale Sensibilisierung charakteristisch sind, erscheint es möglich, die spektrale Sensibilisierung der Photoleitfähigkeit und des photographischen Primärprozesses (mindestens im Fall mehrmolekularer Sensibilisatorschichten) auf der Grundlage eines für beide Effekte gültigen Mechanismus zu diskutieren. Nach dieser Hypothese ist anzunehmen, daß sich im Dunkel zwischen Halbleiter und Sensibilisator ein inneres elektrisches Feld als Resultat eines Elektronenübergangs (Defektelektronenübergangs) vom Gebiet der größeren Ladungsträgerkonzentration

zu dem der geringeren Konzentration aufbaut, das die im Licht gebildeten Ladungsträger trennt. Letztlich würde somit der Unterschied des chemischen Potentials der Elektronen oder Defektelektronen im Halbleiter und im Farbstoff sowie die allgemein vorhandene Tendenz zum Ausgleich dieser Potentiale für die Ausbildung eines inneren Feldes im unbelichteten Halbleiter/Farbstoff-Kontakt und damit für den Elektronenübergang vom belichteten Farbstoff zum Halbleiter und umgekehrt - d.h. für die spektrale Sensibilisierung - verantwortlich sein.

Unter der Voraussetzung eines engen Kontakts zwischen Farbstoff und Halbleiter und der energetischen Möglichkeit des Ladungsträgerausgleichs würden die Bedingungen für die spektrale Farbstoffsensibilisierung einer photochemischen Reaktion bzw. eines sensibilisierten photoelektrischen Effekts in Halbleitern bei Gültigkeit der hier diskutierten Hypothese durch folgende allgemeine Bedingungen festgelegt sein:

$$\text{Sensibilisierung eines n-Leiters: } |\mu_H| - |\mu_F| < 0 \quad (61)$$

$$\text{Sensibilisierung eines p-Leiters: } |\mu_H| - |\mu_F| > 0 \quad (62)$$

$$\text{Photographische Sensibilisierung: } |\mu_{\text{AgBr}}| - |\mu_F| < 0 \quad (63)$$

$$\text{Photographische Desensibilisierung: } |\mu_{\text{AgBr}}| - |\mu_F| > 0 \quad (64)$$

Es bedeuten:  $\mu_H$  usw. die chemischen Potentiale der Elektronen des unbelichteten Halbleiters und Farbstoffs.

Aus den Beziehungen 61 - 64 kann abgeleitet werden, daß für die Sensibilisierung eines n-Typ-Halbleiters (p-Typ-Halbleiters) Farbstoffe vom p-Typ (n-Typ) bevorzugt geeignet sein dürften, da in diesen Fällen die Möglichkeit eines Unterschieds der chemischen Potentiale der kontaktierten Systeme besonders nahe liegt. Die Beziehungen zeigen aber auch, daß ein n-leitendes System durchaus mit Farbstoffen vom n-Typ sensibilisiert werden kann, weil Unterschiede in den chemischen Potentialen der Elektronen dieser Systeme nicht ausschließbar sind. Ähnliche Über-

legungen gelten auch für p-leitende Substrate.

Sicher stellen die Beziehungen 61 - 64 eine starke Vereinfachung des der Sensibilisierung zugrundeliegenden Vorgangs dar. Bei Gültigkeit des angegebenen Sensibilisierungsmechanismus könnten diese Bedingungen eventuell aber mit dazu herangezogen werden, die Sensibilisierungsmöglichkeiten beliebiger, adsorptionsfähiger Farbstoffe gegenüber verschiedenen Photoleitern vorauszusagen. Da hierzu die chemischen Potentiale der verschiedenen Farbstoffe und deren konstitutionelle Abhängigkeit bekannt sein müssen, erscheinen vor allem Untersuchungen zur genauen Bestimmung dieser Größen erforderlichlich.

#### B. Experimentelle Hinweise auf die Gültigkeit der pn-Theorie der spektralen Sensibilisierung.

Der aus dem photovoltaischen Effekt der Modellsysteme abgeleitete pn-Mechanismus kann die meisten der für die spektrale Sensibilisierungsreaktion charakteristischen Effekte (s. Abschnitt I) erklären, wie die folgende Diskussion zeigt.

##### a. Spektralabhängigkeit.

Aus Abbildung 43 ist beispielsweise ersichtlich, daß die spektrale Empfindlichkeit der durch eine Merocyaninschicht (Merocyanin A10) sensibilisierten Cadmiumsulfid-Photoleitfähigkeit mit dem Spektralverlauf des photovoltaischen Effekts des CdS/Merocyanin A10-Modellsystems übereinstimmt. Da die sensibilisierte Photoleitfähigkeit des CdS in einer Längsfeldzelle gemessen wurde, die weitgehend der CdS/Merocyanin-Modellanordnung entspricht, kann diese Übereinstimmung als Hinweis für den Zusammenhang zwischen der Photospannungsbildung von Halbleiter/Farbstoff-Kontakten einerseits und der spektralen sensibilisierten Photoleitfähigkeit andererseits angesehen werden.

Die analogen Beobachtungen an Silberhalogenid/Farbstoff-Systemen zeigen darüberhinaus, daß auch die spektrale photographische Sensibilisierung mit der pn-Theorie im Ein-

klang steht.

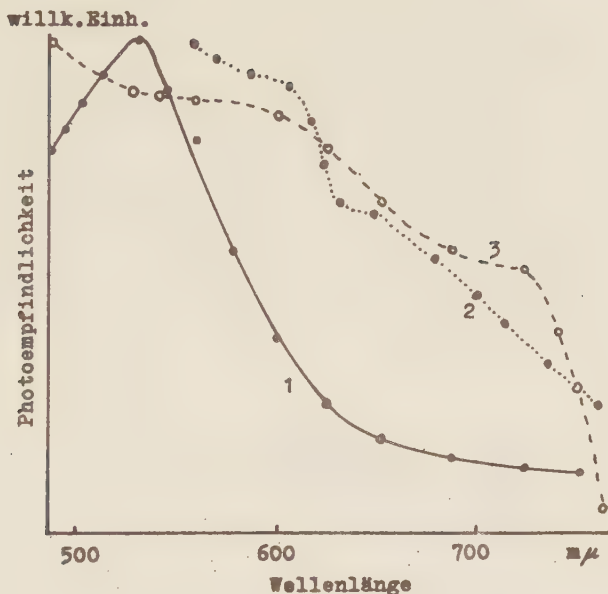


Abb. 43

Spektrale Verteilung der Photoempfindlichkeit bei einer Bestrahlungsleistung von  $10^3 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ .

- (1) CdS-Schicht
- (2) CdS, sensibilisiert mit Merocyanin A10 (Schichtdicke  $0,1 \mu$ ), (Photoleitfähigkeit; Messung in Längsfeldzelle).
- (3) CdS/Merocyanin A10-System. (Photovoltaischer Effekt, gemessen in Anordnung II der Abb. 32).

#### b. Richtungsabhängigkeit.

Die beobachteten Photospannungs- und Kurzschlußstromrichtungen der aus Halbleitern und Farbstoffen hergestellten

Modellsysteme können als experimenteller Beweis für den Austausch elektronischer Ladungsträger im Halbleiter/Farbstoff-Kontakt gewertet werden. Mit Hilfe der Theorie des pn-Photoeffekts wird die weder mit der Resonanzhypothese noch mit der einfachen Elektronenübertragungstheorie von GJURNEY und MOTT erklärbares Beobachtung verständlich, daß bei Belichtung eines Farbstoffs nicht nur die Photoleitfähigkeit eines n-Leiters, sondern auch die eines p-Leiters erhöht werden kann. Während entsprechend dem Schema der Abbildung 44 bei der Sensibilisierung des n-Leiters durch das innere elektrische Feld Elektronen vom Farbstoff zum Halbleiter getrieben werden, geht die umgekehrte Laufrichtung, die einer Erhöhung der Defektelektronendichte im p-Leiter gleichkommt, ebenfalls direkt aus der pn-Theorie hervor.

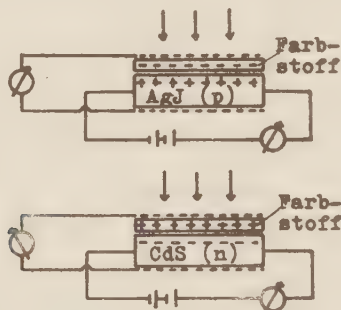


Abb. 44

Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen photovoltaischem Effekt der Halbleiter/Farbstoff-Systeme und der spektralen Sensibilisierungsreaktion.

Die spektrale Sensibilisierung von p- und n-Leitern wird somit verständlich.

Die an Ag/Silberhalogenid/Farbstoff/Ag-Anordnungen erhaltenen Ergebnisse - vgl. z.B. Abbildung 45 - lassen erkennen, daß die angegebene Hypothese auch die spektrale Sensibilisierung

des photographischen Prozesses beschreiben kann. Denn während in Kombinationen des AgBr bzw. AgJ mit Farbstoffen vom n-Typ (Malachitgrün u.a.) bei Einstrahlung in die Farbstoffabsorptionsbande das Silberhalogenid entsprechend der pn-Theorie positiv und der Farbstoff negativ aufgeladen wird, weisen Anordnungen aus Silberhalogeniden und p-leitenden Sensibilisatorfarbstoffen eine umgekehrte Photostrom- und Photospannungsrichtung auf: Der Farbstoff wird jeweils positiv und das Silberhalogenid negativ geladen.

Das heißt, in den sensibilisierten photographischen Schichten nachgebildeten Systemen wird ein Elektronenübergang vom Farbstoff zum Silberhalogenid, wie er für die Bildung des latenten Bildes Voraussetzung ist, festgestellt.

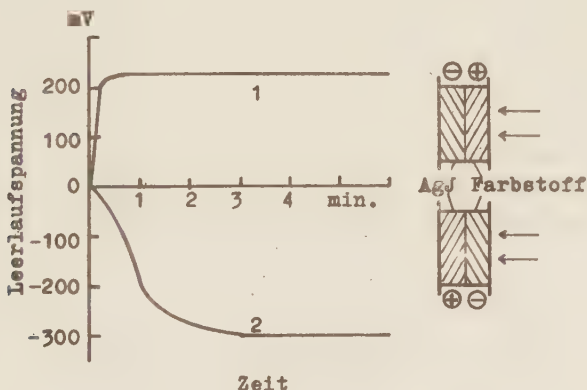


Abb. 45

Leerlaufspannung als Funktion der Belichtungszeit.

(1) AgJ/Merocyanin FX 79 (p-Typ).

(2) AgJ/Rhodamin B (n-Typ).

Umgezeichnete Registrierkurven. Anordnung I der Abb. 33.  $\lambda = 6000 \text{ \AA}$ .

Es liegt nahe, diese von der Art des adsorbierten Farbstoffs abhängige Richtung des Elektronenübergangs auf Unterschiede der chemischen Potentiale der Farbstoffkomponenten zurückzu-

führen (Gl. 63 und 64). Die Tatsache, daß sich das unterschiedliche Verhalten auch im Leitungstyp der Farbstoffe bei den hier angegebenen Beispielen auswirkt, würde mit dieser Annahme im Einklang stehen.

Angemerkt sei noch, daß die Resonanztheorie der Sensibilisierung für diese Beobachtungen keine Erklärung geben kann.

### c. Desensibilisierung.

Der an den Silberhalogenid/Farbstoff-Systemen bei Belichtung eintretende Elektronenübergang vom Silberhalogenid zum Farbstoff, wie er z.B. beim Einbau des n-leitenden Malachitgrüns beobachtet wurde, entspricht sehr wahrscheinlich der Desensibilisierungswirkung der Farbstoffe; denn in Übereinstimmung zur pn-Theorie würde diese Beobachtung damit zu erklären sein, daß durch das in der Grenzschicht zwischen Farbstoff und Silberhalogenid aufgebaute elektrische Feld die bei Einstrahlung im Absorptionsbereich des Farbstoffs oder Silberhalogenids gebildeten Elektronen in Richtung auf den Farbstoff, evtl. gebildete Defektelektronen jedoch zum Silberhalogenid hin verschoben werden. Die Folge dieser Reaktion kommt praktisch einer Verminderung der Halogensilber-Eigenempfindlichkeit gleich.

Bemerkenswerterweise konnte eine negative Aufladung des Farbstoffs wie sie für die Desensibilisierung charakteristisch ist, auch an Silberhalogenid/Pinacyanol-Anordnungen (d.h. einer Silberhalogenid/Sensibilisator-Anordnung) gemessen werden. Diese Ladungsrichtung stimmt mit dem im Abschnitt I erörterten Sachverhalt überein, demzufolge typische Sensibilisierungsfarbstoffe in dickeren Schichten desensibilisierende Eigenschaften annehmen können. Möglicherweise kann dies darauf zurückgeführt werden, daß sich der mit der Schichtdicke zunehmende Einfluß der fehlgeordneten Anionen ( $J^-$  u.a.) des Farbstoffs in der Art zusätzlich eingebauter Donatoren auswirkt, die die Elektronenkonzentration und damit das chemische Potential im Farbstoff erhöhen. Mit dieser Annahme würde die Feststellung NELSONS (s. Abschnitt III.3.A.) übereinstimmen, daß an Pinacyanolschichten durch Verbesserung der Dunkelleitfähigkeit eine Minderung

bzw. Aufhebung der Sensibilisierungsfähigkeit (Desensibilisierung) erreichbar ist.

In diesem Zusammenhang soll noch die im Abschnitt III.3.F. diskutierte Korrelation zwischen den photographischen Eigenschaften konstitutionell ähnlicher Farbstoffe einerseits und deren Leitfähigkeits- und Absorptionsverhalten andererseits erwähnt werden; denn die in konstitutionell ähnlichen Farbstoffen mit der Desensibilisierungswirkung parallel gehende Tendenz zur Bildung einer n-Leitung in Desensibilisatoren deutet ebenfalls auf einen Unterschied der chemischen Potentiale der sensibilisierenden und desensibilisierenden Farbstoffe hin.

#### d. Mehrmalige Reaktionsfähigkeit des Farbstoffs.

Nach Abschnitt I.2.B. und I.4.C.c. kann ein Farbstoffmolekül mehrmals in den Sensibilisierungsvorgang eingreifen, so daß mit einem Regenerationsprozess (Ladungsausgleich) des Farbstoffs bei der Sensibilisierung gerechnet werden muß. Diese Regeneration wird auch durch den photovoltaischen Effekt der Farbstoff/Halbleiter-Systeme angezeigt, da ohne eine Regeneration des Farbstoffs infolge Zerstörung der Farbstoffschicht keine längdauernden Messungen möglich wäre. Die Analogie zwischen den in diesen Modellsystemen ablaufenden elektronischen Vorgänge und der Sensibilisierungsreaktion macht es wahrscheinlich, daß die Regeneration in beiden Fällen auf die gleiche Weise erfolgt.

Entsprechend zur Theorie des pn-Photoeffekts geht die Leerlaufspannung auf die Verminderung der Potentialstufe in der Grenzschicht durch die bei Belichtung gebildeten Ladungsträger zurück. Eine beständige Leerlaufspannung kommt dabei dadurch zustande, daß die Senkung der elektrostatischen Potentialdifferenz durch einen inneren Rückstrom - der z.B. in CdS/Farbstoff(p)-Zellen einen Elektronenübergang vom CdS zum Farbstoff darstellt - ausgeglichen werden muß. Da die spektrale Sensibilisierungsreaktion gleichsam dem Leerlaufspannungsfall entspricht (offene bzw. fehlende Anschlußklemmen) ist anzunehmen, daß in den mit mehrmolekularen Farbstoffschichten bedeckten

Photoleitern dieselben elektronischen Vorgänge ablaufen. Angemerkt sei in diesem Zusammenhang, daß in der praktischen Photographie die mehrmalige Reaktionsfähigkeit der Farbstoffmoleküle keine unbedingte Voraussetzung für die Erzeugung des latenten Bildes ist, da von  $10^5$  bis  $10^6$  am Silberhalogenidkorn adsorbierten Farbstoffmolekülen nur 4 bis 500 absorbierte Quanten aufs Korn übertragen werden müssen.

#### e. Supersensibilisierung.

Die im Abschnitt IV.1.C. diskutierte Beeinflußbarkeit des photovoltaischen Effekts der Farbstoff/Halbleiter-Systeme, die durch Dotierung der Farbstoffkomponente erreichbar ist, steht wahrscheinlich mit dem Effekt der Supersensibilisierung im engen Zusammenhang; denn es liegt nahe, die durch das Dotierungsmittel bewirkte Vergrößerung der sensibilisierten Photoleitfähigkeit - vgl. hierzu noch (471) - als Folge der durch die zugegebenen Elektronenakzeptoren im Sensibilisator erreichten Änderung der Ladungsträgerkonzentration anzusprechen.

Die Wirkung eines Supersensibilisators würde nach der pn-Theorie dann primär darin bestehen, daß gemäß Gleichung 60 die Elektronenkonzentration in der Sensibilisatorschicht und damit das chemische Potential der Elektronen im Farbstoff herabgesetzt wird. Bei Kontakt mit einem geeigneten Halbleiter könnte hierdurch eine Vergrößerung der Differenz der elektrostatischen Potentiale zwischen Halbleiter und Farbstoff und damit eine von der Konzentration und der Art des Elektronenakzeptors abhängige Erhöhung der Sensibilisierung eintreten.

Die im Beispiel der Abbildung 46 wiedergegebene Dotierungsbeeinflussung des photovoltaischen Effekts einer Silberhalogenid/Farbstoff-Anordnung weist darauf hin, daß der diskutierte Mechanismus auch die Supersensibilisierung des photographischen Primärprozesses beschreibt. Abbildung 47 zeigt außerdem, daß durch den in Spuren ( $\approx 10^{-7}$  Mole pro  $1 \text{ cm}^2$  Zellenfläche) zugegebenen Supersensibilisator keine Änderung der im langwelligen Gebiet liegenden spektralen Empfindlichkeit eintritt.

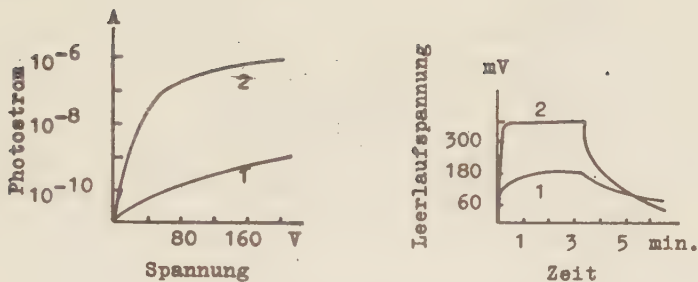


Abb. 46

Zum Einfluß der Dotierung auf die Photoleitfähigkeit (a) und den photovoltaischen Effekt (b) an AgJ/Farbstoff-Zellen.

(a) Photoleitfähigkeit:

(1) Merocyanin A10

(2) Merocyanin A10 + o-Chloranil ( $10^{-7}$  Mol/cm<sup>2</sup>;  
s. Anmerkung bei Abb. 41)

(b) Photovoltaischer Effekt:

(1) AgJ/Merocyanin A10

(2) AgJ/Merocyanin A10 + o-Chloranil

Umgezeichnete Registrierkurve.

#### f. Sonstige Effekte.

Die angegebenen Beispiele lassen bereits erkennen, daß die pn-Theorie verschiedene Gesetzmäßigkeiten der spektralen Sensibilisierung erklären kann. Von der Diskussion weiterer Effekte - Temperatureinfluß (gegeben durch Gleichung 59), Verminderung der Sensibilisierungswirkung z.B. des Hämato-porphyrins (472) bei Überführung in die reduzierte Form (infolge Verminderung von  $\Delta\mu$ ) u.a. -, die ebenfalls mit der angegebenen Theorie im Einklang stehen, sei deshalb hier abgesehen.

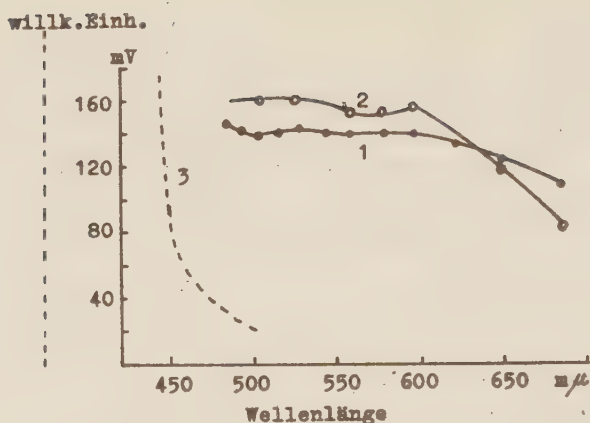


Abb. 47

- (1) AgJ/Merocyanin FX79 (Formel s. Tabelle 2). Spektrale Verteilung der Leerlaufspannung bei einer Bestrahlungsleistung/Fläche von  $10^3 \mu\text{W/cm}^2$ . (Anordnung I der Abb. 32).
- (2) (1) + o-Chloranil ( $10^{-7} \text{ Mol/cm}^2$ ; s. Anmerkung bei Abb. 41).
- (3) AgJ. Spektrale Verteilung der Photoempfindlichkeit. Nach TEREININ u.a. (161).

Im folgenden soll nur noch kurz auf die Frage eingegangen werden, inwieweit der aus Untersuchungen an mehrmolekularen Farbstoffschichten abgeleitete Sensibilisierungsmechanismus auch auf monomolekulare Schichten übertragbar ist.

#### C. Zum Problem der Sensibilisierung mit monomolekularen Farbstoffschichten.

Die aus den Untersuchungen an anorganisch/organischen pn-Mo-  
dellanordnungen abgeleitete Elektronenübertragungstheorie der

spektralen Sensibilisierung führt die Sensibilisierungsreaktion auf zwei Effekte zurück: Einmal auf die durch Strahlungsabsorption verursachte Bildung und Wanderung freier Ladungsträger im Sensibilisator und zum anderen auf den Aufbau einer Raumladung in der Grenzzone zwischen Farbstoff und Halbleiter.

Das hier diskutierte Problem verlangt deshalb die Beantwortung der Frage, ob diese Voraussetzungen im Fall der Kontaktierung von Halbleitern mit monomolekularen Farbstoffschichten erfüllt sind.

#### a. Photoleitfähigkeit monomolekularer Farbstoffschichten.

Die Quantenausbeute der Photoleitfähigkeit nimmt - vgl. Abschnitt III.2.C.e. - mit abnehmender Schichtdicke (Größenordnung von  $10^{-4}$  bis  $10^{-6}$  cm) zu. Dieser Sachverhalt und die Beobachtung einer Photoleitung an monomolekular in Bariumstearat eingebauten Polythienylen (251, 405) beweisen, daß auch in monomolekularen Farbstoffschichten bei Einstrahlung in die Absorptionsbande des Farbstoffs elektronische Ladungsträger entstehen, die sich unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes bewegen können.

Die erste Voraussetzung für den obigen Sensibilisierungsmechanismus ist somit gegeben.

#### b. Zum Aufbau einer Raumladung zwischen Farbstoff und Halbleiter.

##### Anlagerungsart der Farbstoffe.

Nach den bisherigen Kenntnissen ist im allgemeinen mit der Anlagerung der Farbstoffe in Form größerer, aggregierter Einheiten an die Halbleiterkörner zu rechnen (Abb. 1). Im Fall eines  $1\mu^2$  großen Silberhalogenidkorns können diese Einheiten dabei maximal  $10^5$  -  $10^6$  aneinandergelagerte Farbstoffmoleküle umfassen, während bei einem geringeren Bedeckungsgrad kleinere, inselförmig angelagerte Einheiten von  $10^3$  Molekülen vorliegen dürften.

In diesem Zusammenhang sei an die von der  $\text{CO}_2$ -Assimilation her bekannten, aus etwa 2500 Chlorophyllmolekülen bestehenden "photosynthetischen Einheiten" erinnert (51, 473, 474, 475).

#### Chemisches Potential der Sensibilisierungseinheiten.

Ohne Zweifel erscheinen Hinweise auf den Leitungscharakter (n- oder p-Typ) dieser Farbstoffeinheiten problematisch. Denn einmal sind über die Donator- oder Akzeptorwirkungen fehlgeordneter Anionen oder Kationen in derartigen Einheiten aus basischen oder sauren Farbstoffen keine Angaben möglich, und zum anderen zeigen Beobachtungen von TERENIN u.a. (476), daß sich der Leitungstyp eines Farbstofffilms bei Beeinflussung des Aggregationszustands (kristallin - amorph) ändern kann. Darüberhinaus muß auch die Wirkung von als Akzeptoren wirkenden Korngrenzen (477, 478), der Einfluß der umliegenden Gasatmosphäre und in der photographischen Emulsion das Vorhandensein zusätzlicher Fremdmoleküle (Gelatine usw.) berücksichtigt werden.

Trotz fehlender Angaben über den Leitungstyp der Farbstoffeinheiten, die im engen Kontakt an der Kornoberfläche angelagert sind (Sensibilisierungsbedingung 2, s. Abschnitt I.1.B.) und die in vielen Fällen aus parallel zueinander angelagerten flachen Farbstoffmolekülen (Sensibilisierungsbedingung 1, s. Abschnitt I.1.B.) bestehen, dürfte jedoch das Vorhandensein einer geringen Konzentration thermisch (durch Eigenanregung und aus Störstellen) gebildeter Ladungsträger prinzipiell nicht auszuschließen sein. Die Elektronen befinden sich dabei in dem aus dem ersten Anregungssingulettzustand hervorgegangenen "Leitungsband", während die Lücken des "Grundbands" als Defektelektronen anzusprechen sind; vgl. hierzu auch SZENT - GYÖRGYI (479). Dieser Annahme gemäß können den Elektronen (Defektelektronen) der Farbstoffeinheiten auch chemische Potentiale  $\mu$  zugeschrieben werden, für die die allgemeinen Beziehungen 45 und 51 (480, 481) gelten. Die Elektronenaffinität  $-e_f$  und der Energiebandabstand  $\Delta E$  stimmt dabei wahrscheinlich mit den von dicken Farbstoffschichten und Kristallen her bekannten Werten

überein; denn einmal gilt nach der SCHEIBESchen Regel für Farbstoffe allgemein

$$-e\psi \approx 3,4 \text{ eV} \quad , \quad (65)$$

und zum anderen zeigt das Sensibilisierungsspektrum im Fall monomolekularer Farbstoffschichten eine weitgehende Identität mit dem Absorptionsspektrum der mehrmolekularen Schichten (s. Abschnitt I.1.G.).

### Einstellung des Gleichgewichts.

Die Größe des chemischen Potentials der Elektronen der adsorbierten Farbstoffeinheiten dürfte wie bei den Halbleiter/Farbstoff-Modellanordnungen entscheidend für einen eventuellen Elektronenaustausch und damit für den Aufbau eines elektrischen Feldes zwischen Farbstoff und Halbleiter sein; denn zur Einstellung des Gleichgewichts müssen sich die chemischen Potentiale des Halbleiters und der Farbstoffeinheit durch einen Elektronenübergang angleichen, so daß sich eine von der gegenseitigen Lage der chemischen Potentiale abhängige positive oder negative Aufladung des Halbleiters ergibt.

Die Einstellung des Gleichgewichts und damit die Bildung der Raumladungsschicht setzt jedoch voraus, daß beispielsweise im Fall  $|\mu_H| < |\mu_F|$  die Möglichkeit für einen Elektronenübergang vom Halbleiter zum Farbstoff durch Erfüllung der Gleichung 52 bzw. durch das Vorhandensein von Lücken im Farbstoffgrundband gegeben ist. Einzelmoleküle, die durch ein über dem Leitungsband des Halbleiters liegendes Anregungsniveau und einen besetzten Grundzustand gekennzeichnet sind, können keine Elektronen vom Halbleiter aufnehmen. In Farbstoffeinheiten aber, bei denen unter dem Einfluß von Störstellen - wozu auch eine evtl. Akzeptorwirkung eingelagerter Sauerstoffatome zählt (482, 483) - Lücken im "Grundband" vorhanden sein können, dürften die Voraussetzungen für eine Elektronenaufnahme gegeben sein.

Das heißt, an adsorbierten monomolekularen Farbstoffaggregaten kann sich u.U. eine Potentialdifferenz  $\Delta\psi$  zwischen Farbstoff und Halbleiter aufbauen, unter deren Einfluß die bei Lichtein-

strahlung im Farbstoff gebildeten Elektronen zum Halbleiter übergehen. Bei Einlagerung spezifischer Elektronenakzeptoren ist außerdem mit einer Erhöhung der Defektelektronenkonzentration und wie bei der Supersensibilisierung mehrmolekularer Farbstoffschichten (s. Abschn. IV.2.B.e.) mit einer Zunahme der Sensibilisierungswirkung zu rechnen.

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß es fraglich erscheint, inwieweit bereits einem einzelnen Farbstoffmolekül die Fähigkeit zur Auslösung einer Sensibilisierungsreaktion zugeschrieben werden kann; denn die mehrmalige Reaktionsfähigkeit der Farbstoffe wurde nicht an Einzelmolekülen festgestellt, sondern aus Messungen der mit Farbstoffschichten sensibilisierten Photolyse des Silberbromids oder der sensibilisierten Photoleitfähigkeit von Halbleitern abgeleitet. Auch in der Praxis dürfte meistens mit der Anlagerung von aus mehreren Farbstoffmolekülen bestehenden Einheiten gerechnet werden, die erst in ihrer Gesamtheit - etwa in Analogie zur Photosynthese - sensibilisieren, so daß die Bedingungen für die Regeneration und die mehrmalige Elektronenübertragung durch die Farbstoffe von vornherein gegeben sind.

#### Raumladungsrandschicht Halbleiter/Farbstoff/Sauerstoff.

Es liegt nahe, bei an Luft ablaufenden Sensibilisierungsreaktionen die Bildung einer elektrostatischen Potentialdifferenz zwischen Farbstoff und Halbleiter vor allem auch einer anionischen Chemisorption des Sauerstoffs zuzuschreiben. Denn Sauerstoff kann unter Aufnahme eines Elektrons von der Farbstoffschicht als  $O^{-(\sigma)}$  adsorbiert werden - vgl. z.B. (360 - 365; 484) -, so daß das elektrostatische Potential der Farbstoffeinheit angehoben wird. Das Diagramm der Abbildung 48 veranschaulicht diese auf die  $O^{-(\sigma)}$ -Chemisorption zurückgehende Bildung (bzw. Erhöhung) des Diffusionspotentials  $V_D$ , unter dessen Einfluß die bei Belichtung im Farbstoff entstandenen Elektronen/Defektelektronen-Paare getrennt werden.

Die vereinfachte Darstellung wurde gewählt, da sie nicht nur die Bildung der elektrostatischen Potentialdifferenz ( $=V_D$ ), sondern auch die Anhebung des Farbstoffanregungsniveaus und

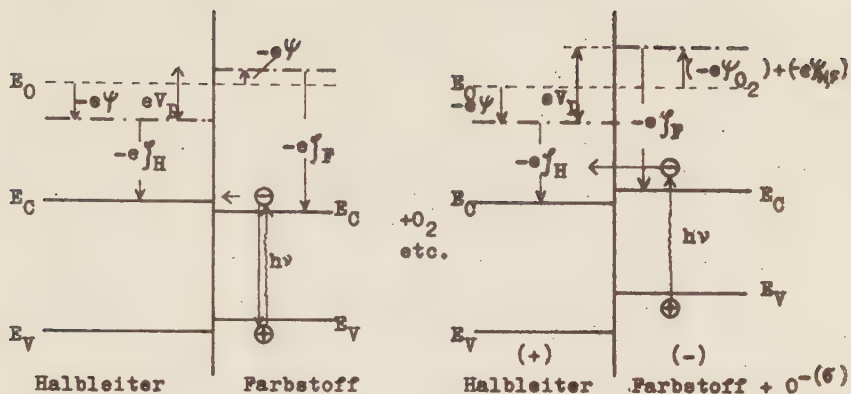


Abb. 48

Stark vereinfachtes Energieschema zur Erklärung des  $O_2$ -Einflusses auf das System Halbleiter/Farbstoff.

deren relative Lage zum Leitungsband des Halbleiters, der für den Ablauf der photographischen Sensibilisierung entscheidende Bedeutung zukommt, im unbelichteten Zustand übersichtlich zeigt. Aus dem Schema ist beispielsweise abzulesen, daß durch Chemisorption von im Vergleich zu  $O_2$  stärkeren Elektronenakzeptoren infolge einer verstärkten Anhebung des elektrostatischen Potentials eventuell der Anregungszustand von Desensibilisatorfarbstoffen bis zur Höhe des Leitungsbands der Halbleiter verschoben werden kann. Dies stimmt mit Beobachtungen überein (70), die eine spektrale Sensibilisierung des Kondensator-Photoeffekts von mit Malachitgrün (Desensibilisator) sensibilisierten Thalliumhalogeniden bei Einwirkung von Brom ergaben.

Zu beachten ist, daß im Gegensatz zum elektrochemischen Potential ( $\tilde{\mu}$ ) weder das elektrostatische Potential ( $\psi$ ) noch das

chemische Potential ( $\mu$ ) in den kontaktierten Systemen als konstant anzusehen sind. Im Halbleiter bedingt die Verarmung an Elektronen, die zum Farbstoff bzw. zum chemisorbierten  $O^{-(6)}$  übergehen, deshalb eine Bänderaufwölbung in der Art der Abbildung 49.

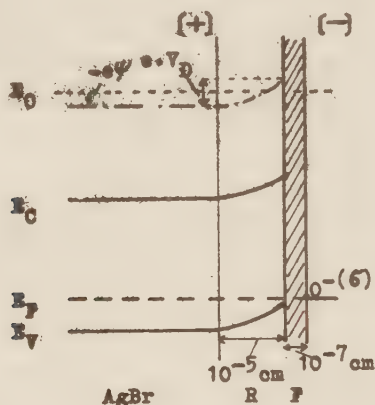


Abb. 49

Energieschema des Systems Halbleiter/Farbstoff mit Bänderaufwölbung an der Oberfläche.

Die Bedeutung der durch Sauerstoff aufgebauten Raumladungsrandschicht, die sich einer eventuell bereits im Vakuum zwischen Halbleiter und den Farbstoffeinheiten vorhandenen inneren Potentialstufe überlagern kann, liegt darin, daß die bei Lichteinwirkung in der Farbstoffschicht entstandenen Elektronen in Richtung auf den Halbleiter verschoben werden. Bei geeigneter Lage des Farbstoff-Anregungsniveaus ist deshalb ein Elektronenübergang ins Leitungsband des Halbleiters möglich. Die Defektelektronen werden dagegen von der  $O^{-(6)}$ -Adsorptionsschicht angezogen und von dieser entladen. Hierdurch kehrt der Farbstoff in den ursprünglichen neutralen Zustand zurück und kann wieder Elektronen/Defektelektronenpaare für die Sensibilisierungsreaktion bilden (Bedingung

der mehrmaligen Reaktionsfähigkeit). Da Sauerstoff erneut chemisorbiert wird, stellt sich bei längerer Belichtung ein Gleichgewichtszustand durch einen inneren Rückstrom, der die bei Belichtung herabgesetzte Potentialdifferenz auszugleichen sucht, ein.

Es ist zu erwarten, daß bei Chemisorption von Gasen und Dämpfen, mit unterschiedlichen Donator- oder Akzeptorwirkungen, die Verhältnisse in der Randschicht ziemlich kompliziert werden. Auch kann beim Übergang zu mehrmolekularen Farbstoffschichten der Einfluß der auf die Chemisorption von gasförmigem Sauerstoff zurückgehenden Raumladungsrandschicht von der zwischen Farbstoff und Halbleiter aufgebauten pn-Grenzschicht aufgehoben werden, ein Effekt der möglicherweise die desensibilisierende Wirkung mehrmolekularer Farbstoffschichten (vgl. Abschnitt I.3.A/1.) verursacht.

#### c. Experimentelle Hinweise.

Abschließend sollen noch kurz einige Beobachtungen angeführt werden, die mit der für monomolekulare Farbstoffschichten angegebenen Sensibilisierungshypothese im Einklang stehen:

1. Von PUTZEIKO und TERENIN (485) wurde festgestellt, daß die Dunkelleitfähigkeit von  $\text{CdO}$ ,  $\text{ZnO}$  und anderen Halbleitern bei Adsorption von Malachitgrün und Methylenblau - die die Photoleitfähigkeit dieser Halbleiter sensibilisieren - abnimmt, wie es bei Gültigkeit des oben diskutierten Zusammenhangs zu erwarten ist.

Die Autoren nehmen dabei zur Erklärung an, daß die Farbstoffkationen unter Übernahme eines Leitungselektrons vom Halbleiter neutral adsorbiert werden, während die negativen Gegenionen am n-Leiter durch Chemisorption eine Elektronenverarmungsrandschicht erzeugen. Wenn diesem Mechanismus hier auch nicht zugestimmt werden kann, da ja nichtionogene Farbstoffe ebenfalls sensibilisieren, so deutet die Hypothese doch ebenfalls die Möglichkeit der hier diskutierten Bildung einer Raumladungsschicht und deren Einfluß auf die Elektronenübertragungsreaktion der Sensibilisierung an.

2. An Meßzellen der in Abbildung 50 angegebenen Art, bei denen eine halbdurchlässige Elektrode zur Prüfung des eventuellen Gaseinflusses nur unter geringem Druck auf die Farbstoffschicht aufgesetzt ist, während die andere in fester Verbindung mit dem Farbstoff steht, wird eine Abhängigkeit der (bei einer Bestrahlungsleistung von  $10^3 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  in der Größenordnung von  $10^{-8}$  bis  $10^{-10}$  A bzw. 0,1 - 2 mV liegenden) Kurzschlußströme und Leerlaufspannungen durch adsorbierte Gase festgestellt (267, 298).

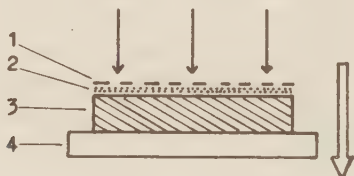


Abb. 50

Schema der zur Untersuchung des Gaseinflusses verwendeten Meßzellen.

- (1) Halbdurchlässige Elektrode (Rh u.a.)
- (2) Chemisorbierte Gasschicht ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ )
- (3) Farbstoffschicht (aus Lösung abgeschieden).  
Belichtungsfläche  $1 \text{ cm}^2$ .
- (4) Elektrode.

Die an Luft bzw. Sauerstoff beobachtete Reversibilität der Gaswirkung (Abbildung 51), die Elektronenlaufrichtung sowie Sperr-effekte stützen dabei die im Abschnitt IV.2.C.b. diskutierte Annahme, daß durch anionische Chemisorption des Sauerstoffs am Farbstoff eine Randschicht aufgebaut wird, unter deren Einfluß ein Photostrom entstehen kann.

In Übereinstimmung zu dieser Hypothese bewirkt Wasserstoff, für den eine kationische Chemisorption



Es bedeuten hier (g) Gasphase, (C) die Chemisorptions- oder C-Phase und (R) die oberflächennahe Randschicht.

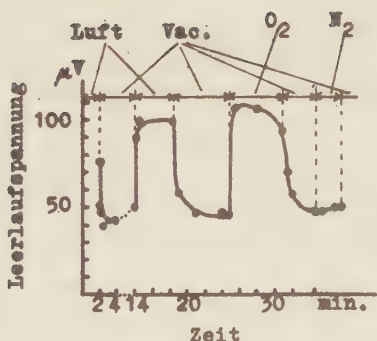


Abb. 51

Phloxin (Zellenanordnung entsprechend Abb. 49).  
Leerlaufspannung als Funktion der zeitlichen  
Einwirkung von Gasen (Luft,  $O_2$ ). Bestrahlungs-  
leistung  $10^3 \mu W/cm^2$ . Wechselbelichtung 50 Hz.

unter Bildung einer positiv aufgeladenen Oberflächenschicht diskutierbar ist, eine umgekehrte Laufrichtung der bei Belichtung im Farbstoff ausgelösten Elektronen. Vgl. das Beispiel einer Meßreihe in Abbildung 52 und weitere Einzelheiten (z.B. Einfluß der Metallelektroden usw.) in (51, 298).

Die Messungen dürften als Beweis dafür anzusehen sein, daß durch Chemisorption von Gasen und Dämpfen (Elektronenakzeptoren, Donatoren) an Farbstofffilmen Randschichten entstehen, die eine Trennung der bei Lichteinstrahlung im Farbstoff gebildeten Elektronen/Defektelektronen-Paare und eine Überführung der Ladungsträger zu den in Kontakt befindlichen Systemen bewirken können.

3. In Übereinstimmung zum letztgenannten Sachverhalt werden auch an Silberhalogenid/Farbstoff-Modellanordnungen Unterschiede in der Laufrichtung der durch Lichteinstrahlung im

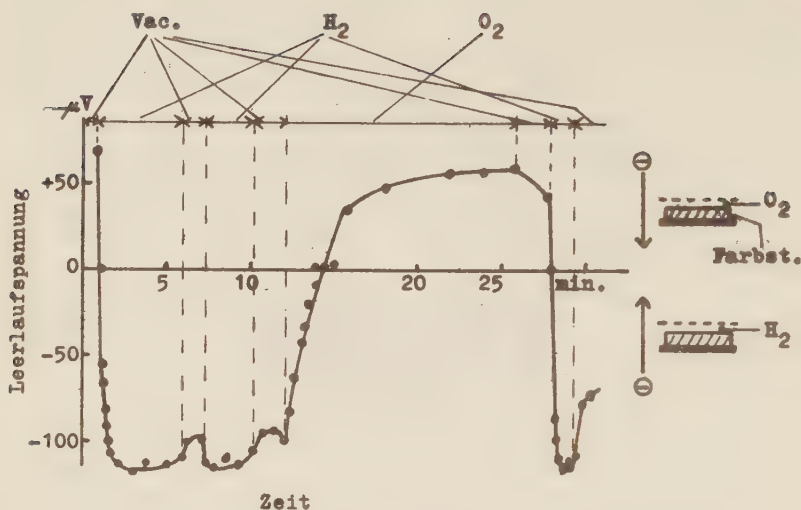


Abb. 52

Pinachrom (Zellenanordnung entsprechend Abb. 49).

Leerlaufspannung als Funktion der zeitlichen Einwirkung von H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> (100 Torr).

Farbstoff erzeugten Elektronen bei Messung an Luft und im Vakuum (bei  $10^{-5}$  mm Hg) beobachtet. Den in Abbildung 53 als Beispiel angeführten umgezeichneten Registrierkurven eines  $\text{Ag}/\text{AgBr}/\text{Rhodamin B}/\text{Ag}$ -Systems ist dabei zu entnehmen: Während im Vakuum ein Photostrom fließt, der einem Elektronenübergang vom  $\text{AgBr}$  zum Farbstoff entspricht, wird an Luft bzw. Sauerstoff eine Umkehrung der Polarität des photovoltaischen Effekts beobachtet, die auf einen Elektronenübergang vom Farbstoff zum Halbleiter hinweist. Im angegebenen Beispiel überlagert sich außerdem dem im Vakuum gemessenen Photostrom bei Belichtungsbeginn ein kurzer ( $< 1$  sec), umgekehrter Stromanteil.

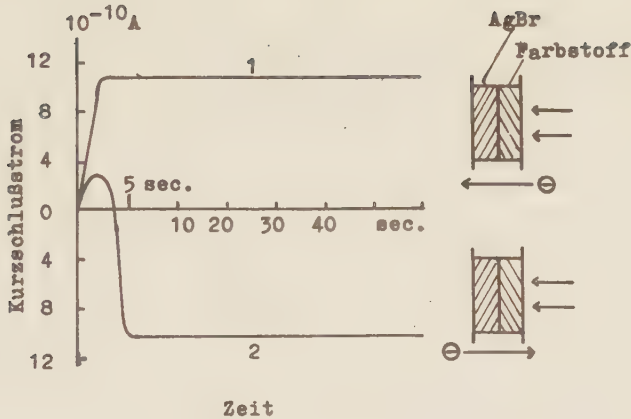


Abb. 53

AgBr/Rhodamin B - System.

Abhängigkeit des Kurzschlußstroms von der Zeit und der Einwirkung von Luft bzw.

Vakuum ( $10^{-5}$  Torr).

(1) Messung an Luft.

(2) Messung bei  $10^{-5}$  Torr.

Bestrahlungsleistung  $300 \cdot 10^{13}$  Quanten  
pro  $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$  ( $\lambda = 6000 \text{ \AA}$ ). Umgezeichnete  
Registrierkurve.

Dieses im Einklang mit der obigen Diskussion stehende Ergebnis kann wie folgt erklärt werden:

a. Der im Vakuum bei Einstrahlung in die Farbstoffabsorptionsbande gemessene Elektronenübergang vom Halbleiter zum Farbstoff stellt einen Hinweis für die Wirkung einer pn-Raumladungszone, die sich zwischen dem n-leitenden Farbstoff und dem Silberhalogenid im unbelichteten Zustand aufbaut, dar. Die gemessene Elektronenaufrichtung stimmt dabei mit der in einigen

Fällen beobachteten Desensibilisierungswirkung des Rhodamin B überein.

b. Der an Luft gemessene umgekehrte Elektronenübergang vom Farbstoff zum AgBr zeigt den möglichen Einfluß der auf die Chemisorption von Sauerstoff zurückgehenden Randschicht direkt an dem der spektral sensibilisierten photographischen Schicht nachgebildeten Modellsystem. Diese Messungen beweisen, daß an farbstoffsensibilisierten Halbleitern (AgBr usw.) mit Randschichteffekten chemisorbierter Gase zu rechnen ist, die eine Elektronenübertragung verursachen können.

c. Der kurze Stromanteil am Belichtungsbeginn, der ursprünglich auf den im Zusammenhang mit dem Mechanismus des photographischen Primärprozesses interessierenden photovoltaischen Effekt des Ag/AgBr-Systems (126, 127, 450) zurückgeführt wurde, läßt sich wahrscheinlich besser mit der Wirkung eines beim Abpumpen nicht beseitigten chemisorbierten Sauerstoffrests erklären; denn erst durch Abbau des auf adsorbierte "O<sup>-(6)</sup>-Reste" zurückgehenden elektrostatischen Potentialanteils kann sich die auch im Vakuum zwischen Farbstoff und Halbleiter vorhandene Potentialstufe des pn-Übergangs auswirken und die diesem Feld entsprechende Elektronenübertragung hervorrufen.

### Zusammenfassung.

Die gegenwärtig diskutierten Theorien der spektralen Sensibilisierung des photographischen Prozesses und der photoelektrischen Effekte anorganischer und organischer Photoleiter erlauben keine Deutung der für die Sensibilisierung charakteristischen Reaktionen. Da die Resonanztheorie mit einigen wesentlichen Sensibilisierungsbedingungen nicht in Einklang zu bringen ist, wurde versucht, in einer Weiterentwicklung der Elektronenübertragungshypothese das Problem der spektralen Sensibilisierung photochemischer und photoelektrischer Effekte einer Klärung nahezubringen.

Nach dieser Theorie wird die Sensibilisierungsreaktion auf zwei Effekte zurückgeführt: Einmal auf die durch Strahlungsabsorption verursachte Bildung und Wanderung elektronischer

Ladungsträger im Sensibilisator und zum anderen auf den Aufbau einer Raumladung in der Grenzzone zwischen Farbstoff und Halbleiter, die die im Licht gebildeten Ladungsträger trennt. Eine Reihe von an Modellanordnungen sensibilisierter Systeme erhaltenen Ergebnisse deuten darauf hin, daß die Voraussetzungen für den Ablauf der Sensibilisierungsreaktion unter Zugrundelegung dieses Mechanismus im Fall der Sensibilisierung mit mehrmolekularen und monomolekularen Farbstoffschichten erfüllt sein dürften.

Der genannte Mechanismus erklärt eine Reihe experimenteller Beobachtungen, deren Deutung bisher offen war: Die spektrale Sensibilisierung von p- und n-Photoleitern durch photographische Desensibilisatoren, die Sensibilisierung der Photoleitfähigkeit von Defektelektronenleitern, die Desensibilisierung durch dicke Farbstoffschichten, die mehrmalige Reaktionsfähigkeit der Farbstoffmoleküle, die Supersensibilisierung und andere Effekte.

Das Ziel fortsetzender Arbeiten sollte in einer quantitativen Erfassung der Einzeleffekte liegen. Voraussetzung hierfür ist jedoch, daß durch weitere experimentelle und theoretische Untersuchungen u.a. die Kenntnisse über den Leitungsmechanismus der organischen Photoleiter, über die Lage der Energieniveaus in Farbstoffen und Silberhalogeniden, über das elektrische und optische Verhalten monomolekularer Farbstoffschichten und über die konstitutionellen Zusammenhänge der verschiedenen Effekte vertieft werden.

Abschließend danke ich der Agfa-Photofabrik, Leverkusen, und den Farbwerken Hoechst, Frankfurt, für die Überlassung von Farbstoffen und dem Fonds der chemischen Industrie, Düsseldorf, für finanzielle Mittel.

Mein Dank gilt außerdem meinem Mitarbeiter, Herrn Dr. W. Albrecht, für die unermüdliche Hilfe bei zahlreichen Versuchen.

Besonders herzlich danke ich Herrn Prof. Dr. W. Jaenicke für seine Anregung, das Gebiet der spektralen Sensibilisierung unter Berücksichtigung des inzwischen vorliegenden experimentellen Materials einmal zusammenfassend zu behandeln.

# Literatur

- ( 1 ) Eggert, J., M. Biltz und F. G. Kleinschrod      Z.wiss. Photogr. 39, 140, 155 (1941)
- ( 2 ) Berg, W. F.      Phys. Soc. Rep. Progr. Physics 11, 264 (1946/47)
- ( 3 ) Gurney, R. W. und N. F. Mott      Proc. roy. Soc., London A 164, 151 (1938)
- ( 4 ) Mitchell, J. W.      Die photographische Empfindlichkeit, Photogr. Korrespondenz, 1. Sonderh. Darmstadt. O. Helwich, 1957
- ( 5 ) Vogel, W. H.      Ber. dtsh. chem. Ges. 6, 1305 (1873)
- ( 6 ) Scheibe, G.      Diss. Erlangen, 1918
- ( 7 ) König, W.      Z.wiss. Photogr. 34, 15 (1935)
- ( 8 ) Dieterle, W. und W. Zeh      Z.wiss. Photogr. 34, 245 (1935)
- ( 9 ) Brooker, L. G. S., F. Hamer und C. E. K. Mees      J. opt. Soc. Amer. 23, 216 (1933)
- (10) Wolff, H.      Fortschr. chem. Forsch. 3/3, 5031 (1955)
- (11) Carroll, B. H.      Phot. Sci. Eng. 5, 65 (1961)
- (12) Zwicky, H.      Chimia 9, 37-43 (1955); 19, 416 (1965)
- (13) Brooker, L. G. S., F. L. White, D. W. Heseltine, G. H. Keyes, S. G. Deut und E. J. van Lare      J. photogr. Sci. 1, 173 (1953)
- (14) Riester, O.      Mitt. Forsch. Lab. Agfa, Leverkusen, München, 1, 44-55 (1955)
- (15) Dickinson, O.      J. phot. Sci. 2, 50 (1954)
- (16) Jilcke, E.      Mschr. Diss. Freiburg i. Br., 1941
- (17) Spence, J. und B. H. Carroll      J. phys. Chem. 52, 1090 (1948)
- (18) Carroll, B. H.      Scientific Photography, Proc. of the Intern. Colloquium Liège 1959. Pergamon Press, Oxford 1962. S. 427-439
- (19) Tollert, H.      Z. physik. Chem. 140 A, 355 (1929)
- (20) Leszynski, W.      Z.wiss. Photogr. Photochemie, Photo-physik 24, 261 (1926)
- (21) Eggert, J. und W. Noddack      Naturwissenschaften 15, 57 (1927)
- (22) Eggert, J., W. Meidinger und Ahrens, H.      Helv. Chim. Acta 31, 1163 (1948)
- (23) Bokinik, Y. I. und A. Z. Iljina      Acta Phys. Chem. UdSSR 9, 205 (1928)

- (24) Sheppard, S.E., R.H. Lampert und R.D.Walker Chem.Phys. 7, 426 (1935)
- (25) Mecke, R. und G.Semerano Z.Elektrochem. 40, 511 (1934)
- (26) West, W. Phot.Sci.Eng. 6, 92 (1962)
- (27) Frieser, H., A.Graf und D.Eschrich Z.Elektrochem. 65, 870 (1961)
- (28) West, W. und B.H. Carroll J.Chem.Phys. 19, 417 (1951)
- (29) Natanson, S.W. und E.F. Klimso Z.wiss.Angew.Photogr.Kinematogr. 5, 452 (1960)
- (30) Meier, H. und W. Albrecht Ber.Bunsenges.physik.Chem., 67, 838 (1963); 68, 64 (1964)
- (31) Nelson, R.C. J.opt.Soc.Am. 46, 13 (1956)
- (32) Tamura, M. und H.Hada Scientific Photography, Proceedings of the Intern.Colloquium Liège 1959. Pergamon Press, Oxford 1962. S. 572-588
- (33) Heisenberg, E. Veröff.Agfa 3, 115 (1933)
- (34) Sheppard, S.E. und H. Crouch J.Phys.Chem. 32, 751 (1928)
- (35) Sheppard, S.E., R.H. Lambert und R.L.Keenan J.Phys.Chem. 36, 174 (1932)
- (36) Sheppard, S.E., R.H. Lambert und R.D.Walker J.chem.Phys. 7, 265 (1939)
- (37) West, W., B.H.Carroll und D.L.Withcomb J.phys.Chem. 56, 1054 (1952)
- (38) Hoppe, W. Kolloid-Z., 109, 21 und 27 (1944)
- (39) Sonoike, S. und H.Okabe J.Appl.Phys.Japan 26, 392 (1957); Sc.Ind.Phot. 29, 137 (1958)
- (40) Jelley, E.E. Nature, 138, 1009 (1936)
- (41) Förster, Th. Naturwiss. 33, 166 (1946)
- (42) Scheibe, G. Angew.Chem. 50, 51, 212 (1937) 52, 631 (1939)
- (43) Scheibe, G., L.Kandler und H.Ecker Naturwiss. 25, 75 (1937)
- (44) Scheibe, G. Z.Elektrochem. 52, 283 (1948) Kolloid-Z. 82, 1 (1938)
- (45) Sheppard, S.E. Rev.mod.Phys. 14, 303 (1942)
- (46) Dickinson, H.O. Photogr.J., 90 B, 142 (1950)
- (47) Natanson, S.W. Dokl.Akad.Nauk.SSSR, 106, 497 (1956)
- (48) Carroll, B.H. Scientific Photography, Proceedings of the Intern.Colloquium Liège 1959. Pergamon Press, Oxford, 1962. S. 427-439

- (49) West, W. und V.I. Saunders      Ergebn.d.Intern.Konf.f.wissensch. Photogr., Köln 1956. Verlag O.Helwich, Darmstadt, 1958, S. 48-59
- (50) Dörr, F.      Photographic Science, Symposium Zürich 1961. The Focal Press, London, 1963. S. 81-86
- (51) Meier, H.      Die Photochemie der organischen Farbstoffe. Springer, Berlin, 1963
- (52) Scheibe, G., A.Schöntag und F.Katheder      Naturwiss. 29, 499 (1939)
- (53) Scheibe, G.      Z.Elektrochem. 47, 73 (1941)
- (54) Levkojeff, I.I., E.B. Lifschitz, S.W.Natanson und N.N.Sweschnikow      Ergebn.Int.Konf.wiss.Photogr.Köln 1956. Verlag O.Helwich, Darmstadt 1958. S. 109
- (55) Levkojeff, I.I. und E.B. Lifschitz      J.Wiss.Angew.Photogr.Kinematogr. 3, 419 (1958)
- (56) Levkojeff, I.I., E.B. Lifschitz und S.W.Natanson      Scientific Photography, Proceedings of the Intern.Colloquium Liège 1959. Pergamon Press, Oxford, 1962. S. 440-456
- (57) Natanson, S.W.      Scientific Photography, Proceedings of the Intern.Colloquium Liège 1959. Pergamon Press, Oxford, 1962. S. 457-469
- (58) Davy, E.P.      Trans.Faraday Soc. 36, 323 (1940)
- (59) Mees, C.F.K.      Theory of the Photographic Process, Mac Millan Comp. N.Y. 1955
- (60) James, T.H. und W. Vanselow      J.Amer.Chem.Soc. 73, 5617 (1951)
- (61) West, W., B.H.Carroll und D.L.Withcomb      J.photogr.Sci. 1, 145 (1953)
- (62) Klein, E. und Moll, F.      Photogr.Sci.Eng. 3, 232 (1959)
- (63) Meyer, K. und H.J.Polenz      Z.wiss.Photogr. 54, 81 (1960)
- (64) Klein, E. und F.Moll      Scientific Photography, Proceedings of the Intern.Colloquium Liège 1959. Pergamon Press, Oxford, 1962. S. 470-479
- (65) Deichmeister, M.W., I.I. Levkojeff, E.B.Lifschitz und S.W.Natanson      Dokl.Akad.Nauk.SSSR. 93, 1057 (1953)
- (66) West, W., B.H.Carroll und D.L.Withcomb      Ann.New York Acad.Sci. 58, 893 (1954)
- (67) Jeller, A.      Faraday Soc.Disc. 27, 28 (1959)
- (68) West, W. und B.H.Carroll      J.Chem.Phys. 15, 529 (1947)
- (69) Horwitz, L. und J. Friedman      J.Opt.Soc.Am. 45, 798 (1955)

- (70) Terenin, A. und I. Akimov      Scientific Photography, Proceedings of the Intern. Colloquium Liège 1959. Pergamon Press, Oxford, 1962. S. 532-543
- (71) Dörr, F. und G. Scheibe      Z. wiss. Photogr. 55, 133 (1961)
- (72) West, W.      Scientific Photography, Proceedings of the Intern. Colloquium Liège 1959. Pergamon Press, Oxford, 1962. S. 557-566
- (73) Akimov, I. A.      J. wiss. angew. Photogr. Kinematogr. 4, 64 (1959)
- (74) Sazepin, I.      J. Nautch. Prikl. Phot. Kinen. (USSR) 5, 60 (1960)
- (75) Simpson, W. T.      J. Chem. Phys. 15, 414 (1947)
- (76) Climenti, E. und M. Kasha      J. Chem. Phys. 26, 955 (1957)
- (77) Umamo, S.      Bull. Soc. Sci. Photogr., Japan, No. 2, 7 (1957)
- (78) Porter, G. und M. W. Windsor      Disc. Faraday Soc. 17, 178 (1954)
- (79) Livingston, B., G. Porter und M. Windsor      Nature, London, 173, 485 (1954)
- (80) Porter, G. und F. G. Wright      Trans. Faraday Soc. 51, 1205 (1955)
- (81) Carroll, B. H. und D. Hubbard      Bureau Standards J. of Research, 9, 529 (1932)
- (82) Carroll, B. H., E. A. William und R. B. Henrickson      Phot. Sci. Eng. 5, 230 (1961)
- (83) Eggerts, J., E. Klein und R. Matejcek      Angew. Chem. 69, 291 (1957)
- (84) Eggert, J. und M. Biltz      Veröff. wiss. Zentr.-Lab. phot. Abt. A 6, 23 (1939) Trans. Faraday Soc. 34, 892 (1938)
- (85) Eggert, J. und F. G. Kleinschrod      Z. f. wiss. Photogr. 39, 165 (1944)
- (86) Eggert, J. und H. Pestalozzi      Z. f. Elektrochem. 65, 50 (1961)
- (87) Noddack, W. und H. Meier      Z. f. Elektrochem. 63, 971 (1959)
- (88) Carroll, B. H.      Photographic Science, Symposium, Zürich 1961. The Focal Press, London, 1963. S. 90 und 95
- (89) Lüppo - Cramer, H.      Z. wiss. Phot. 31, 329 (1933) 36, 8 (1937)
- (90) Blau, M. und H. Wambacher      Z. wiss. Photogr. 33, 191 (1934) Nature 134, 538 (1934) Phot. Korrr. 72, 108 (1936)

- ( 91) Bokinik, Ya. A. und V. A. Sminova Fotokinokhim. Prom. 5, 51 (1937)
- ( 92) Breido, I. I. und Yu. N. Zh. Fiz. Khim. 17, 57 (1943)  
Gorokhovskii
- ( 93) Eggert, J. und M. Biltz Veröff. wiss. Zentrallab. Agfa, 6, 23 (1939)
- ( 94) König, E. Das Arbeiten mit farbenempfindlichen Platten, G. Schmitt, Berlin, 1909, S. 46
- ( 95) Hautot, A. und H. Sauvenier Bull. Soc. Roy. Sci. Liège, 21, 79 und 514 (1952); Sci. Ind. Photogr. 23 A, 137 (1952)
- ( 96) Förster, Th. Z. Physik. Chem., B 48; 12 (1940)
- ( 97) Dewar, M. J. S. J. chem. Soc. 2329 (1950)
- ( 98) Scheibe, G. und F. Dörr Scientific Photography, Proceedings of the Intern. Colloquium Liège 1959. Pergamon Press, Oxford, 1962. S. 512-514
- ( 99) Hada, H. und M. Tamura Bull. Soc. Sci. Photogr., Japan, No. 7, 1 (1957)
- (100) Sheppard, S. E., R. H. Lambert und R. D. Walker J. Phys. Chem. 50, 210 (1946)
- (101) Reutenauer, G. Photographic Science, Symposium, Zürich 1961. The Focal Press, London, 1963. S. 24 und 95
- (102) Maccoll, A. Nature, London, 163, 178 (1949)
- (103) Lyons, L. E. Nature, London, 166, 193 (1950)
- (104) Hamer, F. M. und N. I. Fisher J. Chem. Soc. (London), 90 (1937)
- (105) Lüppo - Gramer, H. Phot. Ind. 31, 432 (1933); Phot. Korrr. 68, 197 (1932)
- (106) Scheibe, G. und F. Dörr S. B. Bayer. Akad. Wiss. 183 (1959)
- (107) Frieser, H., A. Graf und D. Eschrich Z. Elektrochem. 65, 870 (1961)
- (108) West, W. und B. H. Carroll J. phys. Chem. 57, 797 (1953)
- (109) Brünner, R., A. E. Oberth, G. Pick und G. Scheibe Z. Elektrochem. 62, 132 und 146 (1958)
- (110) Carroll, B. H. und W. West Fundamental Mechanism. of Photogr. Sensitivity, Butterworth, London (1951)
- (111) Bloch, O. und F. F. Reuwick Phot. J. 60, 145 (1920)

- (112) Klein, E. Z. Elektrochem. 62, 505 (1958)
- (113) Eggert, J. und W. Noddack Z. Physik. 58, 861 (1929)
- (114) Noddack, W., H. Schaller und W. Hecker Erg. Int. Konf. wiss. Photogr., Köln 1956, S. 82. Darmstadt, O. Helwich 1958
- (115) Swinnerton, A. J. J. Phot. Sci. 10, 217 (1962)
- (116) Farnell, G. C. und J. Chanter J. Phot. Sci. 9, 73 (1961)
- (117) Marriage, A. J. Phot. Sci. 9, 92 (1961)
- (118) Waidelich, W. Z. wiss. Phot. 56, 97 (1961)
- (119) Waidelich, W. und W. Fuchs Phot. Korr. 98, 30 (1962)
- (120) Wolff, H. Fortschr. chem. Forsch. 2, 375 (1952)
- (121) Berg, W. F. Photographic Science, Symposium, Zürich 1961. The Focal Press, London 1963. S. 27-39
- (122) Toy, F. C. und G. B. Harrison Proc. Roy. Soc. 127(A), 613, 629 (1930)
- (123) Barshchevskii, B. J. Expt. and Theor. Phys. USSR, 16, 815 (1946)
- (124) Lehfeldt, W. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-phys. Kl. 263 (1933)
- (125) Matejec, R. Z. Physik, 148, 454 (1957)
- (126) Eggert, J. und H. Amsler Z. Elektrochem. 56, 733 (1952)
- (127) Eggert, J. Angew. Chem. 73, 417 (1961)
- (128) Koch, E. und C. Wagner Z. physik. Chem. 38 B, 295 (1937)
- (129) Teltow, J. Ann. Phys. 6, 563 (1950); 16, 268 (1955)
- (130) Stasiw, O. Z. Physik, 127, 522 (1950)
- (131) Matejec, R. Photogr. Korr. 93, 17 (1957); Mitt. Agfa 3, 45 (1961)
- (132) Mott, N. F. Phot. J. 88 B, 119 (1948)
- (133) Mott, N. F. Phot. J. 81, 62 (1941)  
J. phys. rad. (2), 7, 249 (1946)
- (134) Mott, N. F. und R. W. Gurney Electronic Process in Ionic Solids, Clarendon Press, Oxford, 1940
- (135) Simon, H. und R. Suhrmann Der lichtelektrische Effekt und seine Anwendungen, Springer, Berlin, (1958)
- (136) Haynes, J. R. und W. Shockley Phys. Rev. 82, 935 (1951)
- (136a) Heukeroth, U. und P. Süptitz Phys. stat. sol. 13, 285 (1966).

- (137) Webb, J.H. J.appl.Phys. 26, 1309 (1955)
- (138) Siptitz, P. Phys.stat.sol. 1, K 81 (1961)
- (139) Saunders, V.I., R. Tyler und W.West Photographic Science, Symposium, Zürich 1961. The Focal Press, London, 1963, S. 22-23
- (140) Mitchell, J.W. Rep.Progr.Phys.Lond.20, 433 (1957)
- (141) Mitchell, J.W. Die photographische Empfindlichkeit, Photogr.Korrespondenz, 1. Sonderh. Darmstadt, O.Helwich 1957
- (142) Frieser, H. und E. Klein Mitt.Forsch.-Lab.Agfa, Leverkusen, München, 1, 2-9 (1955)
- (143) Meier, H. Z.wiss.Photogr. 53, 117 (1959)
- (144) Gross, L.G. J.wiss.angew.Photogr.Kinematogr. UdSSR, 5, 54 (1960)
- (145) Kameyama, N. und K. Mizuta J.Soc. chem.Ind.Japan 42, 426 B (1939)
- (146) Kameyama, N. und T. Fukumoto J.Soc.chem.Ind.Japan, 42 244 B (1939)
- (147) Akimov, I.A. Ber.Akad.Wiss.UdSSR, 137, 624 (1961)
- (148) Akimov, I.A. und E. Putzeiko Festkörperphysik UdSSR, 4, 1542 (1962)
- (149) Goldman, A. und I. Akimov J.phys.Chem.UdSSR, 27, 355 (1953)
- (150) Ämsler, H. Z.Elektrochem. 57, 801 (1953)
- (151) Sheppard, S.E., w. Vanselov und G.J.Happ J.phys.Chem. 44, 411 (1940); 33, 331, 1403 (1949)
- (152) Putzeiko, E. und A. Terenin J.phys.Chem.UdSSR, 23, 676 (1949)
- (153) Akimov, I. und E. Putzeiko Ber.Akad.Wiss.UdSSR, 102, 481 (1955)
- (154) Akimov, I. J.physik.Chem.UdSSR, 30, 1007 (1956)
- (155) Terenin, A., E.Putzeiko und I.Akimov J.Chim.Physique Physico-Chim.biol. 54, 716 (1957)
- (156) Baranov, E. und I. Akimov Dokl.Akad.Nauk.SSSR., 154, 184 (1964)
- (157) Dähne, S. Mbr.dtsch.Akad.Wiss.Berlin, 5, 454 (1963)
- (158) Kheiman, A.S., S.V. Natanson und V.P. Donatova Zh.Nauchn.Prikl.Foto.Kinemat, 9, 216 (1964)
- (159) Tamura, M., H.Hada und T.Tanaka Nippon Shashin Gakkai Kaishi 27, 34 (1964)
- (160) Demidow, K.K. und Je.A. Posigun J.wiss.angew.Photogr.Kinematogr. (UdSSR), 6, 61 (1961)

- (161a) Wagner, C. Z.Elektrochemie 63, 1027 (1959)
- (161) Terenin, A. E. Putzeiko und I. Akimov Ergebn. Int. Konf. f. wiss. Photogr., Köln, 1956. Verlag O. Helwich, Darmstadt, 1958. S. 117-121
- (162) Bourdon, J. Int. Conf. on Photosensitization in Solids. Chicago 1964: Diskussionsbeitrag; J. Chim., 880 (1965).
- (163) West, W. J. phys. Chem. 66, 2398 (1962)
- (164) Terenin, A. und I. Akimov Vortrag: Int. Conf. on Photosensitization in Solids. Chicago 1964
- (165) Berg, W. F., A. Marriage und G. W. Stevens Phot. J. 81, 413 (1941)
- (166) Sheppard, S. E., E. P. Wightman und R. F. Quirk J. Phys. Chem. 38, 817 (1934)
- (167) Putzeiko, E. und A. Terenin Ber. Akad. Wiss. UdSSR, 70, 401 (1950), 90, 1005 (1953)
- (168) Terenin, A. und I. A. Akimov Z. phys. Chem. 217, 307 (1961)
- (169) Akimov, I. Phot. Sci. Engn. 3, 197 (1959)
- (170) Akimov, I. Ber. Akad. Wiss. UdSSR, 151, 310 (1963)
- (171) Akimov, I. und A. Terenin Ber. Akad. Wiss. UdSSR, 135, 109 (1960)
- (172) Yagi, H. Mem. Coll. Sci. Univ. Kyoto, A 26, 75 (1960)
- (173) Rakitjanskaja, O. F. J. Phys. Chim. 38, 1008 (1964)
- (174) Chalilow, A. Ch. und F. K. Issajew Nachr. Akad. Wiss. Aserbaidsham SSR, 2, 75 (1960)
- (175) Nelson, R. C. J. opt. Soc. Am. 51, 1182 (1961)
- (176) Meier, H. J. Physic. Chem. 69, 719 (1965)
- (177) Terenin, A. und E. Putzeiko J. chim. phys. 55, 681 (1958)
- (178) Putzeiko, E. Ber. Akad. Wiss. UdSSR, 91, 1070 (1953); 129, 303 (1959)
- (179) Markewitsch, N. N. und E. Putzeiko J. physik. Chem. (UdSSR) 36, 2393 (1962)
- (180) Dudkowski, S. und L. I. Grossweiner J. opt. Soc. Am. 54, 436 (1964)
- (181) Korssunowski, G. A. Ber. Akad. Wiss. UdSSR, 134, 1394 (1960)
- (182) Matejec, R. Z. Elektrochem. 65, 185 (1961)
- (183) Hishiki, Y. H. Tamura, S. Namba und K. Taki Rept. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, 36, 386 (1960)
- (184) Namba, S. und Y. Hishiki ibid., 39, 27 (1963)
- (185) Gerritsen, H. J., W. Ruppel und A. Rose Helv. Phys. Acta, 30, 504 (1957)



- (209) Putzeiko, E. Radiotekh. i Elektron 1, 1364 (1956)
- (210) Putzeiko, E. und A. Terenin Dokl. Akad. Nauk. UdSSR, 101, 645 (1955)
- (211) Inoue, E. und T. Yamaguchi Bull. Chem. Soc. Japan 36, 1573 (1963)
- (212) Inoue, E., T. Yamaguchi und I. Maki Kogyo Kagaku Zasshi 66, 428 (1963)
- (213) Lendvay, E. Vortrag: Intern. Conference on Photosensitization in Solids Chicago, 1964; J. Phys. Chem. 69, 738 (1965)
- (214) West, W. Photographic Science. Symposium, Zürich 1961. The Focal Press, London, 1963, S. 71-80
- (215) Needler, W., R. Griffith und W. West Nature, 191, 902 (1961)
- (216) Holmogorov, V. und I. Akimov Dokl. Akad. Nauk. SSR, 144, 402 (1962)
- (217) Baranov, E. V., V. E. Kholmogorov und A. N. Terenin Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 146, 125 (1962)
- (218) Okamoto, H. und A. Brenner Organic Semiconductors, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1964
- (219) Mulder, B. J. und J. De. Jonge Proc. K. Ned. Akad. Wetensch. (B) 66, 320, 1963
- (220) Mulder, B. J. Philips Techn. Rundschau, 25, 195 (1963/64)
- (221) Steketee, J. W. und J. De. Jonge Proc. K. Ned. Akad. Wetensch. (B) 66, 76 (1963)
- (222) Mylnikov, V. und A. Terenin Molecular Phys. 8, 387 (1964)
- (223) Nelson, R. G. J. chem. Phys. 39, 112 (1963)
- (224) Fujimori, E. Nature, 201, 1183 (1964)
- (225) Hoegl, H., O. Süss und W. Neugebauer D.P. 1068115 (1957)
- (226) Hoegl, H. J. Physic. Chem. 69, 755 (1965)
- (227) Oka, S., T. Mori, S. Kusabayashi, A. Taniguchi, I. Yamamoto, M. Jshiguro und H. Mikawa Mem. Inst. Sci + Ind. Res., Osaka Univ. 21, 169 (1964)
- (228) Kalle, A. G. Belg. P. 588660 (18. März 1959)
- (229) Kalle, A. G. Brit. P. 975464 (18. Nov. 1964)
- (230) Cassiers, P. M. und J. F. Willems U.S. P. 3140946 (July 14, 1964)

- (231) Szent-Györgyi, A. Science 93, 609 (1941); Nature, Lond., 9, 157 (1941)
- (232) Sheppard, S.E. Chem.Rev. 4, 340 (1927)
- (233) Berthoud, A. Z.phys.Chem. 120, 174 (1926)
- (234) Scheibe, G. Naturwissenschaften, 25, 795 (1937)
- (235) Scheibe, G. Z.Elektrochem. 56, 723 (1952)
- (236) Frank, J. und E.Teller J.chem.Phys. 6, 861 (1938)
- (237) Mott, N.F. Photogr.J. B 88, 119 (1948)
- (238) Krebs, A. Ergebn.d.exakten Naturwiss. 27, 361 (1953)
- (239) Schmillen, A. Z.f.Physik 135, 294 (1953); 150, 123 (1958)
- (240) Schmillen, A. und J. Kohlmannsperger Z.f.Naturf., 18 a, 627 (1963)
- (241) Förster, Th. Z.Elektrochem. 64, 157 (1960)
- (242) Förster, Th. Ann.Phys. 2, 55 (1948)
- (243) Weigert, F. Trans.Faraday Soc. 36, 1033 (1940)
- (244) Winterstein, A. und K. Schön Naturwiss., 22, 237 (1934)
- (245) Bowen, E.J. J.chem.Phys. 13, 306 (1945)
- (246) Gauguley, S. J.chem.Phys. 13, 128 (1945)
- (247) Zwick, M.M. und H.Kuhn Z.Naturforsch. 17 a, 411 (1962)
- (248) Drexhage, K.H., M.M. Zwick und H.Kuhn Ber.d.Bunsenges.f.physik.Chem. 61, 62 (1963)
- (249) Kuhn, H. Vortrag: Intern.Conference on Photosensitization in Solids, Chicago, 1964
- (250) Perrin, J. Ann.chim.Physique 17, 283 (1932)
- (251) Wawilow, S.I. und P.F. Pheofilov Dokl.Acad.Sci.UdSSR. 34, 220 (1942)
- (252) Förster, Th. Fluoreszenz organischer Verbindungen, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen 1951
- (253) Coulson, C.A. in: N.F.Mott, Photogr.J.Ser. B. 58, 119 (1948)
- (254) Mitchell, J.W. J.Phot.Sci. 5, 49 (1957); 6, 57 (1958)
- (255) Urbach, F. Phys.Rev. 92, 1324 (1953)
- (256) Bilcz, W. J.Opt.Soc.Am. 39, 994 (1949)
- (257) Eggert, J. Ann.Phys. (7), 4, 140 (1959)
- (258) Stasiw, O. und J. Teltow Z.wiss.Phot. 40, 157 (1941)

- (259) Stasiw, O. Elektronen- und Ionenprozesse in Ionenkristallen. Springer Verlag, Berlin 1959
- (260) West, W. J.Chim.Phys. 55, 672 (1958)
- (261) Biltz, M. und J.H.Webb J.opt.Soc.Am. 38, 561\* (1948)
- (261a) Kuhn, H., R.C.Nelson und F.P.Schäfer Pers.Mitteilung von F.P.Schäfer (1965)
- (262) Scheibe, G., D.Brück und F.Dörr Ber.dtsch.chem.Ges. 85, 867 (1952)
- (263) Scheibe, G. und D.Brück Z.Elektrochem. 54, 403 (1950)
- (264) Scheibe, G. S.-B. Bayer.Akad.Wiss., München, math.-nat.Kl. 11. Jan. 1952; Angew. Chem. 63, 174, 439 (1951)
- (265) Noddack, W. und H. Meier Z.f.Elektrochem.Ber.d.Bunsenges.f. physik.Chemie 63, 971 (1959)
- (266) Noddack, W., G.Eckert und H.Meier Z.Elektrochem. 56, 735 (1952)
- (267) Meier, H. Z.wiss.Phot., Photophysik und Photochem. 50, 20 (1955)
- (268) Mott, N.F. Photogr.J. B.89, 119 (1948)
- (269) Dickinson, H.O. Photogr.J. B.90, 142 (1950)
- (270) Matejec, R. Z.Elektrochem. 61, 281 (1957)
- (271) Nelson, R.C. J.opt.Soc.Am. 46, 1016 (1956)
- (272) Nelson, R.C. J.opt.Soc.Am. 48, 948 (1958)
- (273) Nelson, R.C. J.chem.Phys. 27, 864 (1957)
- (274) Eggert, J. Ann.Phys. (7) 4, 140 (1959)
- (275) Klein, E. und R. Matejec Vortrag: Farbensymposium, Elmau, 1964
- (276) Blochinzew, D.J. Grundlagen der Quantenmechanik. Berlin, Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1953. S.349
- (277) Zcodro, N. Nachr.Russ.Akad.Wiss. 6, 727 (1919); J.Chim.Phys. 26, 117, 178 (1929)
- (278) Wartanjan, A.T. J.phys.Chem.UdSSR, 22, 769 (1948); 24, 1361 (1950) Acta physicochim. UdSSR 22, 201 (1947)
- (279) Petrikaln, A. Z.phys.Chem. B.10, 9 (1930)
- (280) Nelson, R.C. J.chem.Phys. 19, 798 (1951)
- (281) Putzeiko, E. J.phys.Chem.UdSSR, 22, 1172 (1948); Dokl.Acad.Sci.UdSSR, 59, 471 (1948)
- (282) Putzeiko, E. Nachr.Akad.Wiss.UdSSR, phys.Ser. 13, 224 (1949); Abh. sowj.Phys. 1, 63 (1951)

- (283) Meier, H. Angew.Chem. 77, (1965)
- (284) Noddack, W. und H. Meier Z.f.Elektrochem. 57, 691 (1953)
- (285) Meier, H. Z.f.Elektrochem. 58, 859 (1954);  
Angew.Chem. 68, 525 (1956)
- (286) Meier, H. Z.f.wiss.Photogr., Photophys. und  
Photochem. 53, 1 (1958)
- (287) Noddack, W., H. Meier und A. Haus Z.phys.Chem. 212, 55 (1959)
- (288) Meier, H. Z.phys.Chem. 212, 73 (1959)
- (289) Noddack, W., H. Meier und A. Haus Z.phys.Chem. (N.F.) 20, 233 (1959)
- (290) Noddack, W. und H. Meier Int.Koll.f.wiss.Photogr., Lüttich  
1959. Pergamon Press, Oxford,  
1962. S. 515-531
- (291) Noddack, W., H. Meier und A. Haus Z.f.wiss.Photogr., Photophys. und  
Photochem. 55, 7 (1961)
- (292) Meier, H. Kép - és Haugtechnika (Budapest)  
1, 1 (1962)
- (293) Meier, H. Photogr.Sc. Engn. 6, 235 (1962)
- (294) Brothy, J.J. und J.W. Buttrey Organic Semiconductors. The Mac-  
millen Comp., New York, 1962
- (295) Juster, N.J. J.chem.Educat. 40, 547 (1963)
- (296) Tollin, G., D.R. Kearns und Calvin, M. J.Chem.Phys. 32, 1013 (1960)
- (297) Hauffe, K. und J. Kaufhold Z.Elektrochem., Ber. Bunsenges.  
phys.Chem. 66, 316 (1962)
- (298) Meier, H. Z.Elektrochem., Ber. Bunsenges.  
phys.Chem. 59, 1029 (1955)
- (299) Inokuchi, H., Y. Maruyama und H. Akamatu Proceedings of the Conference  
on Electrical Conductivity in  
Organic Solids. Interscience,  
New York 1961. S. 69-76
- (300) Eckert, G. Z.wiss.Photogr., Photophysik, Pho-  
tochem. 49, 220 (1954)
- (301) Hillson, P.J. und E.K. Rideal Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A.,  
216, 458 (1953)
- (302) Copeland, H.W., O.D. Black und A.B. Garrett Chem. Reviews 31, 177 (1942)
- (303) Nelson, R.C. J. molecular Spectroscopy 7, 449  
(1961)
- (304) Eley, D.D., G.D. Parfitt, M.J. Perry und D.H. Taysum Trans. Faraday Soc. 49, 79 (1953)
- (305) Wihksne, K. und A.E. Newkirk J.chem.Phys. 34, 2184 (1961)

- (306) Liang, C.Y. und E.G. Scalco J.elektrochem.Soc. 110, 779 (1963)
- (307) Danzig, M.J., C.Y. Liang und E.Passaglia J.Amer.chem.Soc. 85, 668 (1963)
- (308) Fielding, P.E. und F. Gutman J.chem.Physics 26, 411 (1956)
- (309) Mette, H. und H.Pick Z.Physik 134, 566 (1953)
- (310) Riehl, N. J.physic.Chem. 29, 459 (1955)
- (311) Heilmeyer, G.H., G. Warfield und S.E. Harrison Physic.Rev.Letters 8, 309 (1962)
- (312) Heilmeyer, G.H. und G. Warfield J.chem.Phys. 38, 163 (1963)
- (313) Bowden, F.P. und L.T. Chadderton Proc.Roy.Soc. (London) Ser.A. 269, 143 (1962)
- (314) Chadderton, L.T. J.physic.Chem.Solids 24, 751 (1963)
- (315) Aftergut, S. und G.P. Brown in: J.J.Brophy und J.W.Buttrey: Organic Semiconductors. The Macmillan Com., New York 1962. S. 79-88
- (316) Meier, H. Z.physik.Chem. 208, 325 (1958)
- (317) Wartanjan, A.T. und I. A.Karpovitch Ber.Akad.Wiss.UdSSR. 111, 561 (1956); 113, 1020 (1957)
- (318) Wartanjan, A.T. und C. D.Rosenstein Ber.Akad.Wiss.UdSSR, 124, 195 (1959)
- (319) Wartanjan, A.T. Nachr.Akad.Wiss.UdSSR, phys.Ser. 20, 1541 (1956); 21, 523 (1957); Sowjet.Physik.Ber. 7, 332 (1962)
- (320) Kleitman, D. und G.J. Gouldsmith Physic. Rev. 98, 1544 (1955)
- (321) Eley, D.D. und G.D. Parfitt Trans.Faraday Soc. 51, 1529 (1955)
- (322) Hamann, G. Ber. aus dem Inst.f.angewandte Physik der Reinstoffe, Dresden, IfR.-Nr. 13, November 1962
- (323) Wilk, M. Z.Elektrochem., Ber.Bunsenges. physik.Chem. 64, 930 (1960)
- (324) Kuhn, H. Angew.Chem. 71, 93 (1959)
- (325) Pollock, C.Mc. und A. R.Ubbelohde Trans.Faraday Soc. 52, 1112 (1956)
- (326) Fox, D., M.M.Labes und A.Weissberger Physics and Chemistry of the organic solid state. Vol. II. Interscience Publ., New York 1965
- (327) Terenin, A. Proceedings of the Conference on Electrical Conductivity in Organic Solids. Interscience, New York 1961, S. 39-59

- (328) Weigl, J.W. J.chem.Physics. 24, 883 (1956);  
J.molecular Spectroscopy 1, 216  
(1957)
- (329) Devaux, P., M.Schott und M. Lazerges Physica Status Solidi 4, 43  
(1964)
- (330) Dörr, F. und A.Kleinle Z.Naturforsch. 13 b, 257 (1958)
- (331) Carswell, D.J. J.chem.Physics 21, 1890 (1953)
- (332) Northrop, D.C. Proc.phys.Soc.Sect.B., 74, 756  
(1959)
- (333) Eley, D.D. Vortrag auf dem 2. Internationalen  
Farbensymposium, Elmau, April 1964
- (334) Rose, A. Physic.Rev. 97, 1538 (1955)
- (335) Joffe, A.F. Physik der Halbleiter, Berlin,  
Akademie Verlag (1958)
- (336) Riehl, N. Ann.Physik. (6) 20, 93 (1957)
- (337) Stöckmann, F. Z.Physik. 138, 404 (1954)
- (338) Polke, M., G.Storch und F.Stöckmann Z.Physik. 55, 7 (1961)
- (339) Helfrich, W. und P.Mark Z.Physik. 166, 370 (1962)
- (340) Adolph, J., E.Baldinger und I.Gränacher Physics Letter 8, 224 (1964)
- (341) Görlich, P. Advances in Electronics and  
Electron Physics, Vol. XIV (C)  
Academic Press, New York 1961,  
S. 37-84
- (342) Rose, A. RCA Review 12, 362 (1951); Photo-  
conductivity Conference (Atlantic  
City) 1954, New York: J.Wiley &  
Sons 1956, S. 3-48
- (343) Heiland, G. und E. Landoldt-Börnstein, Bd. II,  
Mollwo Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-  
Heidelberg, 1959, S. 365-413
- (344) Putzeiko, E. Ber.Akad.Wiss.UdSSR, 132, 1299  
(1960)
- (345) Meier, H. Z.Physikal.Chem. 208, 340 (1958)
- (346) Waite, T.R. Physic.Rev. 107, 463 (1957)
- (347) Heijne, L. Philips' techn.Rdsch. 25, 233  
(1963/64)
- (348) Helfrich, W., N.Riehl und P.Thoma, Physics Letters 10, 31 (1964)
- (349) Bryant, F.J., A.Bree, P.E.Fielding und W.G. Discussions Faraday Soc. 31, 48  
Schneider (1959)
- (350) Grossweiner, L.J. J.Appl.Phys. 24, 1306 (1953)
- (350a) Child, C.D. In: Handbuch der Experimentalphysik.  
Bd.13, 1.Teil, Akad.Verlagsges.  
Leipzig, 1929. S. 92-93.

- (351) Kommandeur, J. und W.G.Schneider J.Chem.Phys. 28, 590 (1958)
- (352) Garlick, G.F.J. und A. F.Gibson Proc.Roy.Soc. London A 188, 485 (1947)
- (353) Meier, H. Z.wiss.Photogr., Photophys. und Photochem. 51, 208 (1957)
- (354) Kallmann, H. und B. Rosenberg Phys.Rev. 97, 1596 (1955)
- (355) Nelson, R.C. J.Chem.Physics. 22, 885 (1954)
- (356) Gobrecht, H., D.Hahn und H.J.Kösel Z.Physik. 136, 285 (1953)
- (357) Cook, J.R. Proc.physic.Soc.Sect. B, 68, 148 (1955)
- (358) Bree, A., P.J.Reucroft und W.G.Schneider in: Symposium on Electrical Conductivity in Organic Solids. Interscience Publ., New York 1961. S. 113-125
- (359) Meier, H. Angew.Chem. 69, 730 (1957)
- (360) Wagner, C. und K. Hauffe Z.Elektrochem. angew. physik. Chem. 44, 172 (1938)
- (361) Hauffe, K., R.Glang und H.J.Engel Z.physik.Chem. 201, 221 (1952)
- (362) Schwab, G.M. und J. Block Z.physik.Chem. N.F. 1, 42 (1954)
- (363) Hauffe, K. Reaktionen in und an festen Stoffen. Springer-Verlag, Berlin 1955
- (364) Suhrmann, R. Z.Elektrochem., Ber.Bunsenges.f. physik.Chem. 60, 804 (1956)
- (365) Rienäcker, R. und N. Hansen Z.Elektrochem., Ber.Bunsenges.f. physik.Chem. 60, 887 (1956)
- (366) Heckelsberg, L.F., G. Bailey und H.Clark J.Amer.Chem.Soc. 77, 1575 (1955)
- (367) Chynoweth, A.G. J.chem.Physics 22, 1029 (1954)
- (368) Eley, D.D. und H. Inokuchi Z.Elektrochem., Ber.Bunsenges.f. phys.Chem. 63, 29 (1959)
- (369) Lyons, L.E. und G.C. Morris J.Chem.Soc. (London) 3648 (1957)
- (370) Lipsett, F.R., D.M. Compton und T.C. Waddington J.chem.Physics. 25, 1444 (1957)
- (371) Schneider, W.G. und F. C.Waddington J.chem.Physics. 25, 683 (1956)
- (372) Compton, D.M. und T.C. Waddington J.chem.Physics. 25, 1075 (1956)
- (373) Kaufhold, J. und K. Hauffe Z.Elektrochem., Ber.Bunsenges.f. phys.Chem. 69, 163 (1965)

- (374) Epstein, A. und B. Wildi in: Symposium on Elektrical Conductivity in Organic Solids. Interscience, New York 1961, S. 377-357
- (375) Delacote, G. und M. Schott Physica. Status Solidi 2, 14, 60 (1962)
- (376) Haman, C. und J. Storbeck Naturwissenschaften 50, 327 (1963)
- (377) Fielding, P.E. und F. Gutman J. chem. Physics 26, 411 (1956)
- (378) Petruzella, N. und R.C. Nelson J. chem. Physics 37, 3010 (1961)
- (379) Labes, M., R. Sehr und K. Bose Proceedings of the International Conference on Semiconductor Physics, Prag 1960, Academic Press, New York, 1961
- (380) Moser, F.H. und A.L. Thomas Phthalocyanine Compounds. Reinhold, New York 1963, S. 75
- (381) Terenin, A. Proceedings of the Conference on Electrical Conductivity in Organic Solids. Interscience, New York 1961, S. 39-59; Proc. Chem. Soc. (London) 1961, 321.
- (382) Meier, A. und W. Albrecht Vortrag: Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft f. physik. Chemie, 29. Mai 1965, Innsbruck
- (383) Spenke, E. Elektronische Halbleiter. Springer-Verlag, Berlin. 1956
- (384) Wartenjan, A.T. und I. D. Rosenstein Ber. Akad. Wiss. UdSSR, 131, 279 (1960)
- (385) Dmitrievskii, O.D., V.L. Ermolaev und A.M. Terenin Ber. Akad. Wiss. UdSSR, 114, 751 (1957)
- (386) Cho, B.Y., R.C. Nelson und L.C. Brown J. chem. Physics 39, 499 (1963)
- (387) Glarum, S.H. J. physic. Chem. Solids 24, 1577 (1963)
- (388) Murrell, J. I. Molecular Physics 4, 205 (1961)
- (389) Robertson, J. und L.A. Woodward J. chem. Soc. (London) 1940, 36
- (390) Hoppe, W. Kolloid-Z. 101, 300 (1942)
- (391) Nelson, R.C. J. chem. Physics. 30, 406 (1959)
- (392) Rosenberg, B. J. chem. Physics. 29, 1108 (1958); 34, 63 (1961)
- (393) Terenin, A. Radiotechnik Elektronik (russ.) 1, 1127 (1956)

- (394) Kleiner mann, M.Y. und S.P.Mc.Glynn in: J.J.Brophy und J.W.Buttrey: Organic Semiconductors. The Macmillan Comp., New York 1962, S. 108-114
- (395) Kepler, R.G. In: J.J.Brophy und J.W.Buttrey: Organic Semiconductors. The Macmillan Comp., New York 1962, S. 1-20; Physic.Rev. 119, 1226 (1960)
- (396) Le Blanc, O.H. in: J.J.Brophy und J.W.Buttrey: Organic Semiconductors. The Macmillan Comp., New York 1962, S. 21-26; J.chem.Physics 33, 626 (1960)
- (397) Robertson, J. und L.A. Woodward J.chem.Soc. (London) 36 (1940)
- (398) Calvin, M. Naturwissenschaften 43, 387 (1956)
- (399) Watson, J.D. und F.H. C.Crick Nature, Lond. 171, 964 (1953)
- (400) Drehfahl, G. und H.J. Henkel Naturwissenschaften 42, 624 (1955); Z.Physik.Chem. 206, 93 (1956)
- (401) Weigl, J.W. J.chem.Phys. 24, 364 (1956)
- (402) Le Blanc, O.H. Vortrag: Tagung der GDCh-Fachgruppe "Halbleiterchemie" in München, Oktober 1964; Angew. Chem. 77, 177 (1965)
- (403) Lyons, L.E. J.chem.Soc. (London) 5001 (1957); Austral.J.Chem. 10, 365 (1957)
- (404) Nelson, R.C. Vortrag: Intern.Conference on Photosensitization in Solids, Chicago, Juni 1964; J.Physical Chemistry, 69, 713 (1965)
- (405) Kuhn, H. Vortrag: GDCh-Kolloquium am 11.12.1964 in Erlangen
- (406) Terenin, A. und I. Akimov J.Physic.Chem. 69, 730 (1965)
- (407) Kearns, D.R. und M. Calvin J.Amer.Chem.Soc. 83, 2110 (1961)
- (408) Meier, H. und W. Albrecht Z.Physik.Chem.(N.F.), 39, 249 (1963)
- (409) Hoegl, H. J.Physic.Chem. 69, 755 (1965)
- (410) Kearns, D.R., Tollin, G. und M. Calvin J.chem.Physics 32, 1020 (1960)
- (411) Akamatu, H., H.Inokuchi und Y.Matsunaga Nature (London) 173, 165 (1954); Bull.chem.Soc. Japan 29, 213 (1956)

- (412) Akamatu, H. und H. Inokuchi in: Symposium on Electrical Conductivity in Organic Solids. Interscience, New York, 1961, S. 277 - 290
- (413) Briegleb, G. Elektroen-Donator-Acceptor-Komplexe, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg, (1961)
- (414) Kepler, R.G., E. Bierstedt und P.E. Merified Physic. Rev. Letters 5, 503 (1960)
- (415) Dunning, N.J. Dielectrics 1 (4), 201 (1964)
- (416) Nishizaki, S. und H. Kusakawa Bull. chem. Soc. Japan 36, 1681 (1963)
- (417) Akamatu, H. und H. Kuroda J. chem. Physics 39, 3364 (1964)
- (418) Matsunga, Y. Helv. Phys. Acta 36, 800 (1963)
- (419) Kokado, H., K. Hasegawa u. W.G. Schneider Can. J. chem. 42 (5), 1084 (1964)
- (420) Lapinski, J.H. und C.M. Huggins J. phys. Chem. 66, 2221 (1962)
- (421) Ottenberg, A., C.J. Hofman u. J. Osiecki J. chem. Phys. 38, 1898 (1963)
- (422) Reucroft, P.J., O.N. Rudyi, R.E. Salomon und M.M. Labes J. Phys. Chem. 68, 779 (1965)
- (423) Mulliken, R.S. J. Amer. Chem. Soc. 72, 600 (1950); 74, 811 (1952)
- (424) Meier, H. und W. Albrecht Angew. Chem. 77, 177 (1965)
- (425) Kohin, R.P., K.A. Müller und H. Hoegl Helv. Physica Acta 35, 255 (1962)
- (426) Hoegl, H. Angew. Chem. 77, 178 (1965)
- (427) Kallmann, H. u. M. Pope Nature (London) 186, 31 (1960); J. chem. Physics 32, 300 (1960); Symposium on Electrical Conductivity in Organic Solids. Interscience, New York 1961, S. 1 - 25
- (428) Silver, M. und W. Moore J. chem. Physics 33, 1671 (1960)
- (429) Silver, M. in: J.J. Brophy u. J.W. Buttrely. Organic Semiconductors. The Macmillan Comp., New York 1962, S. 27-35
- (430) Carlton, D.M., D.K. McCarthy u. R.H. Genz J. Physic. Chem. 68, 2661 (1964)
- (431) Gooden, E.W. Nature, 203, 515 (1964)
- (432) Wilk, M. Z. Elektrochem. 64, 294 (1960)

- (433) Klein, E., R. Matejec und F. Moll Proc. Int. Coll. Liège 1959, Pergamon Press, Oxford, 1962, S. 569-571
- (434) Fox, D. M. Labes und A. Weissberger Physics and Chemistry of the Organic Solid State. Vol. I, Interscience Publ., New York, 1963
- (434a) Redfield, D. Appl. Phys. Letters, 1, 9 (1962)
- (435) Nelson, R. C. J. Mol. Spectroscopy 7, 439 (1961)
- (436) West, D. C. Canad. J. Phys. 31, 691 (1953)
- (437) Lyons, L. E. und J. C. Mackie Proc. Chem. Soc. (London), 71 (1962)
- (438) Lyons, L. E. und G. C. Morris J. Chem. Soc. (London), 5192 (1960)
- (439) Kearns, D. u. M. Calvin J. Chem. Phys. 29, 950 (1958); 32, 1020 (1960)
- (440) Becker, R. S. und W. E. Wentworth J. Am. Chem. Soc. 85, 2210 (1963)
- (441) Watanabe, H. J. Chem. Phys. 22, 1565. (1954); 26, 542 (1957)
- (442) Taft, E. A., H. R. Philip und L. Apker Phys. Rev. 110, 876 (1958)
- (443) Vilesov, F. I. und A. Terenin Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 125, 55 (1959); 133, 1060 (1960); 134, 71 (1960); Naturwissenschaften 46, 167 (1959)
- (444) Vilesov, F. I. Ber. Akad. Wiss. SSSR, 132, 632 (1960)
- (445) Kurbatov, B. L. und F. I. Vilesov Ber. Akad. Wiss. SSSR, 141, 1343 (1961); Sowjet. physik. Ber. 6, 1091 (1962)
- (446) Fleischmann, R. Ann. Phys. 5, 73 (1930)
- (447) Nelson, R. C. J. Opt. Soc. Am. 51, 1186 (1961)
- (448) Matsen, F. A. "Proceedings of 1957 Conference on Carbon"; Pergamon Press, New York, N.Y. 1957, S. 27
- (449) Meier, H. und W. Albrecht Ber. d. Bunsenges. f. physik. Chemie 69, 160 (1965)
- (450) Amsler, H. Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57, 801 (1953)
- (451) Albrecht, W. Dissertation, Erlangen, 1964
- (452) Nelson, R. C. in: Symposium on Electrical Conductivity in Organic Solids. Interscience, New York, 1961, S. 247-256
- (453) Dosse, J. Der Transistor; R. Oldenbourg, München 1959
- (454) Hamann, C. Physica Status Solidi 4, K 97 (1964)

- (455) Beun, M. u. L. J. Tummers Philips' techn. Rdsch. 25, 69  
(1963/64)
- (456) Inokuchi, Y., Maruyama und H. Akamatu Symposium on: Electrical Conductivity in Organic Solids. Interscience Publishers, New York 1961, S. 69-76; Bull. Chem. Soc. Japan 34, 1093 (1961)
- (457) Putzeiko, E. Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 124, 136 (1959)
- (458) Jordan, A. G., R. W. Lade u. D. L. Scharfetter Am. J. Physics, 31, 490 (1963)
- (459) Chapin, D. M., C. S. Fuller und G. L. Pearson J. Appl. Phys. 25, 676 (1954)
- (460) Hähnlein, A. Nachrichtentechn. Z. 9, 145 (1956)
- (461) Kalman, J. Electronics 32, 5, 59 (1959)
- (462) Wiesner, R. in: W. Schottky, Halbleiterprobleme III, Verlag F. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1956, S. 59 - 74
- (463) Ruppel, W. Phys. Stat. Sol. 5, 657 (1964)
- (464) Diehl, H. Phys. Stat. Sol. 9, 621 (1965)
- (465) Becker, M. und H. Y. Fan Phys. Rev. 78, 301 (1950)
- (466) Heiland, G., E. Mollwo und F. Stöckmann Solid State Physics, Vol. 8. Ed. F. Seitz und D. Turnbull, Academic Press, New York 1959, S. 191 - 323
- (467) Needler, W. C. Vortrag: Int. Conf. on Photosensitization in Solids, Chicago, Juni 1964
- (468) Kearns, D. u. M. Calvin J. Chem. Physics 29, 950 (1959)
- (469) Hoegl, H. Angew. Chem. 77, 177 (1965)
- (470) Meier, H. Chimia 18, 179 (1964)
- (471) Inoue, E., H. Kokado und T. Kamaguchi J. phys. Chem. 69, 767 (1965)
- (472) Terenin, A. u. I. Akimov J. phys. Chem. 69, 730 (1965)
- (473) Gaffron, H. u. K. Wohl Naturwissenschaft 24, 81, 103 (1936)
- (474) Brody, S. S. Science 128, 838 (1958)
- (475) Robinson, G. W. Ann. Rev. of Physical Chem. 15, 311 (1964)
- (476) Terenin, A., E. Putzeiko, I. Akimov u. A. Meshkov Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 155, 900 (1964)
- (477) Matare, H. F. Z. Naturforsch. 10a, 640 (1955)
- (478) Harten, H. V. und W. Schultz in: W. Schottky, Halbleiterprobleme III, Verlag F. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1956, S. 76 - 142

- (479) Szent-Györgyi, A. Science 93, 609 (1941);  
Nature (London) 9, 157 (1941);  
Radiat. Res. Suppl. 2, 4 (1960)
- (480) Shockley, W. Electrons and Holes in Semiconductors. D. Van Nostrand Comp., Inc., Princeton, New Jersey, 1950, S. 295 - 318
- (481) Kittel, C. Solid State Physics, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1953, S. 590-91
- (482) Heilmeyer, G.H. und S.E. Harrison Phys. Rev. 132, 2010 (1963)
- (483) Bube, R.H. Photoconductivity in Solids, John Wiley & Sons, Inc. New York 1960, S. 174
- (484) Engell, H.J. in: W. Schottky, Halbleiterprobleme I Verlag Vieweg & Sohn, Braunschweig 1954, S. 249 - 273
- (485) Futzeko, J.K. und A.N. Terenin Ber. Akad. Wiss. USSR (N.S.) 70, 401 (1950)



## L e b e n s l a u f

Am 18.8.1927 wurde ich in Fürth/Bay. als zweiter Sohn des Obersteuerinspektors Eugen Meier und seiner Ehefrau Rosa, geb. Denk, geboren.

Nach dem Besuch der Volksschule von 1934 bis 1938 in Fürth trat ich in die dortige Oberrealschule über, die ich 1947 mit dem Abitur verließ. Die Schulausbildung war dabei von September 1944 bis Oktober 1945 durch Kriegsdienst und Internierung unterbrochen.

Am 5.12.1939 starb mein Vater und am 19.10.1947 meine Mutter. Seit 15.8.1964 bin ich verheiratet.

Die wesentlichen Daten meines Studiums und meiner wissenschaftlichen Tätigkeit sind:

- |                         |                                                                                                                                              |
|-------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 11. 3.1948              | Immatrikulation an der Hochschule Bamberg.                                                                                                   |
| 19.12.1950              | Diplomchemiker-Vorprüfung in Regensburg.                                                                                                     |
| 26. 7.1952              | Diplom-Chemiker-Hauptprüfung an der Johannes-Gutenberg-Universität in Mainz.                                                                 |
| 13. 2.1954              | Promotion (Dr. rer. nat.) an der Johannes-Gutenberg-Universität in Mainz.                                                                    |
| 1.12.1952 - 31.12.1955, | Assistent am Chemischen Institut der Hochschule Bamberg (Vorstand: Prof. Dr. W. Noddack).                                                    |
| Seit 1. 1.1956          | Wissenschaftlicher Assistent am Staatlichen Forschungsinstitut für Geochemie, Bamberg.                                                       |
| Seit 28.12.1960         | Nach KME Nr. 108 386 mit der Wahrnehmung der Geschäfte des Direktors des Staatlichen Forschungsinstituts für Geochemie, Bamberg, beauftragt. |
| Seit 23. 4.1954         | Lehrbeauftragter für analytische Chemie an der Hochschule Bamberg (lt. KME Nr. V 25 465 vom 23.4.1954).                                      |
| Seit WS 1965/66         | Lehrauftrag für Photochemie an der Universität Erlangen.                                                                                     |
| Mai 1962 und            | USA-Aufenthalte mit Vorträgen aufgrund von                                                                                                   |
| Juni/Juli 1964          | Einladungen der Society of Photographic Scientists and Engineers, Boston, und des Illinois Institute of Technology, Chicago.                 |









## Offsetdruck - Fotodruck

– J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Telefon 22990 –